

ΕΦΗΜΕΡΙΣ ΤΗΣ ΚΥΒΕΡΝΗΣΕΩΣ
ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑΣ

ΑΘΗΝΑ 4 ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΥ 1990	ΤΕΥΧΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΦΥΛΛΟΥ 564

ΥΠΟΥΡΓΙΚΕΣ ΑΠΟΦΑΣΕΙΣ & ΕΓΚΡΙΣΕΙΣ

Αριθ. 1443/89

Έγκριση μεθόδων δειγματοληψίας και αναλύσεως τών λιπασμάτων προς την οδηγία της Επιτροπής 87/566/ΕΟΚ/24.11.1987.

ΓΕΝΙΚΟ ΧΗΜΕΙΟ ΚΡΑΤΟΥΣ
ΑΝΩΤΑΤΟ ΧΗΜΙΚΟ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟ
(Συνεδρίαση 21.11.1989)

Έχοντας υπόψη:

1. Το έγγραφο του Γενικού Χημείου του Κράτους, αρ. οικ. 3015323/1561/89.

2. Τις διατάξεις του άρθρου 1 παρ. 1 και 3 του Ν. 1338/1983 «εφαρμογή του κοινοτικού δικαίου» (ΦΕΚ 34/τ. Α'/17.3.1983) όπως τροποποιήθηκε με το Ν. 1440/1984 «συμμετοχή της Ελλάδας στο Κεφάλαιο, στα αποθεματικά και στις προβλέψεις της Ευρωπαϊκής Τράπεζας Επενδύσεων, στο Κεφάλαιο της Ευρωπαϊκής Κοινότητος Άνθρακος και Χάλυβος και του Οργανισμού Εφοδιασμού ΕΥΡΑΤΟΜ (ΦΕΚ 70/τ. Α'/21.5.1984).

3. Το εδάφιο δ της παρ. 8 του άρθρου 6 του Νόμου 4328/1929 «περί συστάσεως του Γενικού Χημείου του Κράτους, όπως τροποποιήθηκε και συμπληρώθηκε με τον Α.Ν. 754/1937 (αρ. 3 παρ. 2 και 3) ΦΕΚ 247/τ.Α'/1937.

4. Το άρθρο 4 του Διατάγματος της 31ης Οκτωβρίου 1929 «περί κανονισμού της λειτουργίας και των εργασιών του Ανωτάτου Χημικού Συμβουλίου (ΦΕΚ 391/τ.Α'/31.10.1929).

5. Το Νόμο 115/1975 «περί τροποποιήσεως διατάξεων τινων του Ν. 4328/1929 (ΦΕΚ 172/τ. Α'/20.8.1975).

6. Την απόφαση των Υπουργών Προεδρίας και Οικονομικών για αναμόρφωση συλλογικών οργάνων Γνωμοδοτικής και Αποφασιστικής αρμοδιότητας του Υπουργείου Οικονομικών αρ. 0.208/181, ΦΕΚ 214/τ. Β'/82, αποφασίζουμε:

Εγκρίνουμε την έκδοση απόφασης, περί μεθόδων δειγματοληψίας της αναλύσεως λιπασμάτων σε συμμόρφωση προς την Οδηγία της Επιτροπής 87/566/ΕΟΚ/24.11.87, ως εξής:

Άρθρο 1

Σκοπός της απόφασης αυτής είναι η ενσωμάτωση σε ενιαίο κείμενο των παραρτημάτων της οδηγίας 77/535/ΕΟΚ (ΕΕ 13 Τόμος 006) όπως τροποποιήθηκαν από τα παραρτήματα των οδηγιών 79/138/ΕΟΚ (ΕΕ 03 Τόμος 024), και 87/566/ΕΟΚ (L. 342/4.12.1987).

Άρθρο 2

Τα παραρτήματα I και II της οδηγίας της Επιτροπής 77/535/ΕΟΚ καθώς και τα παραρτήματα των οδηγιών της Επιτροπής 79/138/ΕΟΚ και 87/566/ΕΟΚ αποτελούν σε ενιαίο κείμενο τα παραρτήματα I και II της παρούσας απόφασης και αναπόσπαστο μέρος αυτής.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ I

ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΕΛΕΓΧΟ ΤΩΝ ΛΙΠΑΣΜΑΤΩΝ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μία σωστή δειγματοληψία είναι μια δύσκολη εργασία η οποία χρειάζεται τη μεγαλύτερη προσοχή. Πρέπει λοιπόν να επιμείνει κανείς στην αναγκαιότητα λήψεως ενός δείγματος επαρκώς αντιπροσωπευτικού, με σκοπό τον επίσημο έλεγχο των λιπασμάτων.

Ο τρόπος λήψεως δειγμάτων ο οποίος περιγράφεται αμέσως κατωτέρω απαιτεί ακριβή εφαρμογή από ειδικούς που έχουν την εμπειρία της παραδοσιακής δειγματοληψίας.

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Τα δείγματα τα οποία προορίζονται για τον επίσημο έλεγχο των λιπασμάτων, σε ό,τι αφορά την ποιότητά τους και τη σύνθεσή τους λαμβάνονται σύμφωνα με τους τρόπους που δεικνύονται αμέσως κατωτέρω. Τα ούτως λαμβανόμενα δείγματα θεωρούνται σαν αντιπροσωπευτικά των παρτίδων.

2. ΑΡΜΟΔΙΑ ΟΡΓΑΝΑ ΓΙΑ ΤΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιούνται από όργανα εντεταλμένα γι' αυτό το σκοπό από τα Κράτη μέλη.

3. ΟΡΙΣΜΟΙ

Παρτίδα: ποσότης προϊόντων που συνιστούν μία ενότητα και έχουν χαρακτηριστικά εκτιμώμενα σαν ομοιόμορφα.

Στοιχειώδες δείγμα: ποσότης ληφθείσα από ένα σημείο της παρτίδας.

Ολικό δείγμα: σύνολο στοιχειωδών δειγμάτων λαμβανομένων εκ της ιδίας παρτίδας.

Δείγμα δοκιμής: αντιπροσωπευτικό μέρος του ολικού δείγματος, λαμβανόμενο δια μειώσεως του ολικού τούτου δείγματος.

Τελικό δείγμα: μέρος του δείγματος δοκιμής.

4. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

4.1. Οι συσκευές που προορίζονται για τις δειγματοληψίες πρέπει να κατασκευάζονται από υλικά τα οποία δεν μολύνουν τα προς δειγματοληψίαν προϊόντα. Οι συσκευές αυτές μπορούν να εγκριθούν από τα Κράτη μέλη.

4.2. Συσκευές που συνιστώνται για τη δειγματοληψία των στερεών λιπασμάτων.

4.2.1. Δειγματοληψία δια της χειρός.

4.2.1.1. Φτυάρι επιπέδου πυθμένος και με κάθετα τοιχώματα.

4.2.1.2. Δειγματολήπτης επιμήκους χαραγής ή χωρισμένος σε τμήματα. Οι διαστάσεις του δειγματολήπτου πρέπει να προσαρμόζονται στα χαρακτηριστικά της παρτίδας (βάθος του περιέκτου, διαστάσεις του σάκκου κ.λπ.) και στο μέγεθος των τεμαχιδίων που συνθέτουν το λίπασμα.

4.2.2. Μηχανική δειγματοληψία

Αποδεκτές μηχανικές συσκευές δυνάμενες να χρησιμοποιηθούν για να δειγματίσουν το λίπασμα εν κινήσει.

4.2.3. Διαμοιραστής

Συσκευές προοριζόμενες να διαιρούν το δείγμα σε μέρη κατά προσέγγιση ίσα, δύνανται να χρησιμοποιηθούν για τη λήψη των στοιχειωδών δειγμάτων, καθώς επίσης και για την παρασκευή δειγμάτων δοκιμής και τελικών δειγμάτων.

4.3. Συσκευές που συνιστώνται για τη δειγματοληψία των υγρών λιπασμάτων.

4.3.1. Δειγματοληψία δια της χειρός

Ανοικτός σωλήνας, καθετήρας, φιάλη ή άλλο κατάλληλο σκεύος ικανό να συλλέγει τυχαία δείγματα από την παρτίδα.

4.3.2. Μηχανική δειγματοληψία

Μπορούν να χρησιμοποιηθούν εγκεκριμένες μηχανικές συσκευές για τη δειγματοληψία υγρών λιπασμάτων εν κινήσει.

5. ΠΟΣΟΤΙΚΕΣ ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ

5.1. Παρτίδα

Το μέγεθος της παρτίδας πρέπει να είναι τέτοιο ώστε όλα τα μέρη που την συνθέτουν να δύνανται να υποβληθούν σε δειγματοληψία.

5.2. Στοιχειώδη δείγματα

5.2.1. Στερεά ή υγρά λιπάσματα χύμα σε δοχεία με περιεχόμενο πάνω από 100 χιλιόγραμμα.

	Ελάχιστος αριθμός στοιχειωδών δειγμάτων
5.2.1.1. Παρτίδα μη υπερβαίνουσα τους 2,5 τόννους	επτά
5.2.1.2. Παρτίδα πάνω από 2,5 τόννους και μη υπερβαίνουσα τους 80 τόννους:	20πλάσιο του αριθμού των τόννων που συνιστούν την παρτίδα (1)
5.2.1.3. Παρτίδα άνω των 80 τόννων:	σαράντα
5.2.2 Συσκευασμένα στερεά ή υγρά λιπάσματα μέσα σε δοχεία (= συσκευασίες) με περιεχόμενο λιγότερο από 100 χιλιόγραμμα το καθένα.	Ελάχιστος αριθμός συσκευασιών προς δειγματοληψία
5.2.2.1. Συσκευασίες περιεχομένου ανωτέρου του ενός χιλιογράμμου.	Ελάχιστος αριθμός συσκευασιών προς δειγματοληψία
5.2.2.1.1. Παρτίδα συνισταμένη από λιγότερες από 5 συσκευασίες:	όλες οι συσκευασίες
5.2.2.1.2. Παρτίδα συνισταμένη από 5 έως 16 συσκευασίες:	τέσσερα
5.2.2.1.3. Παρτίδα συνισταμένη από 17 έως 400 συσκευασίες:	αριθμός συσκευασιών που συνθέτουν την παρτίδα(1)
5.2.2.1.4. Παρτίδα συνισταμένη από περισσότερες των 400 συσκευασιών:	είκοσι
5.2.2.2. Συσκευασίες περιεχομένου μη υπεραίνοντος το ένα χιλιόγραμμο:	τέσσερα

5.3. Ολικό δείγμα

Απαιτείται ένα μόνο ολικό δείγμα ανά παρτίδα. Το συνολικό βάρος των στοιχειωδών δειγμάτων τα οποία προορίζονται να αποτελέσουν το ολικό δείγμα δεν πρέπει να είναι κατώτερο από τις κατωτέρω ποσότητες.

5.3.1. Στερεά ή υγρά λιπάσματα χύμα σε δοχεία με περιεχόμενο πάνω από 100 χιλιόγραμμα:	4 kg
5.3.2. Συσκευασμένα στερεά ή υγρά λιπάσματα μέσα σε δοχεία (= συσκευασίες) με περιεχόμενο λιγότερο από 100 χιλιόγραμμα το καθένα	
5.3.2.1. Συσκευασίες περιεχομένου ανωτέρου από ένα χιλιόγραμμο:	4 χιλιόγραμμα
5.3.2.2. Συσκευασίες περιεχομένου μη υπερβαίνοντος το ένα χιλιόγραμμο:	βάρος του περιεχομένου τεσσάρων βασικών συσκευασιών
5.3.3. Δείγμα για δοκιμές λιπάσματος νιτρικού αμμωνίου σύμφωνα με την οδηγία 80/876/ΕΟΚ παράρτημα II:	75 kg

5.4. Τελικά δείγματα

5.4.1. Στερά και υγρά λιπάσματα

Το ολικό δείγμα θα αποτελέσει βάση, μετά από μείωση εάν είναι αναγκαίο, για τη λήψη τελικών δειγμάτων. Απαιτείται η ανάλυση τουλάχιστον ενός τελικού δείγματος. Το βάρος του τελικού δείγματος που προορίζεται για ανάλυση δεν πρέπει να είναι κατώτερο από 500 γραμμάρια.

5.4.2. Δείγματα για δοκιμές λιπάσματος νιτρικού αμμωνίου σύμφωνα με την οδηγία 80/876/ΕΟΚ.

Τα τελικά δείγματα προκύπτουν από το ολικό δείγμα, αν είναι αναγκαίο μετά από μείωση.

5.4.2.1. Ελάχιστο βάρος τελικού δείγματος για τις δοκιμές που αναφέρονται στο παράρτημα I: 1kg

5.4.2.2. Ελάχιστο βάρος τελικού δείγματος για το δομική που αναφέρεται στο παράρτημα II: 25 kg

6. ΟΔΗΓΙΕΣ ΑΦΟΡΩΣΕΣ ΤΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ, ΤΗΝ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

6.1. Γενικότητες

Λαμβάνονται και ετοιμάζονται τα δείγματα όσο το δυνατό γρηγορότερα, λαμβανομένων όλων των αναγκαίων προφυλάξεων για να παραμείνουν αυτά αντιπροσωπευτικά του λιπάσματος. Τα όργανα καθώς επίσης και οι επιφάνειες και οι περιέκτες που προορίζονται να δεχθούν τα δείγματα πρέπει να είναι καθαρά και ξηρά.

Στην περίπτωση των υγρών λιπασμάτων, η παρτίδα θα πρέπει να αναμιγνύεται, εφόσον είναι δυνατόν, πριν από τη δειγματοληψία.

6.2. Στοιχειώδη δείγματα.

Τα στοιχειώδη δείγματα πρέπει να λαμβάνονται στην τύχη στο σύνολο της παρτίδας. Τα βάρη τους οφείλουν να είναι περίπου ίσα.

6.2.1. Στερεά ή υγρά λιπάσματα χύμα σε δοχεία με περιεχόμενο πάνω από 100 χιλιόγραμμα.

Διαιρείται συμβολικώς η παρτίδα σε μέρη περίπου ίσα. Διαλέγεται στην τύχη ένας αριθμός μερών αντίστοιχος προς τον αριθμό στοιχειωδών δειγμάτων που προβλέπονται στο σημείο 5.2. και λαμβάνεται τουλάχιστον ένα δείγμα από καθένα από αυτά τα μέρη.

Σε περίπτωση αδυναμίας τηρήσεως των όρων που δεικνύονται στο σημείο 5.1., αν γίνεται δειγματοληψία από λιπάσματα χύμα ή από υγρά λιπάσματα σε δοχεία με περιεχόμενο πάνω από 100 χιλιόγραμμα, η δειγματοληψία θα πραγματοποιείται κατά τη θέση εν κινήσει της παρτίδας (φόρτωση ή εκφόρτωση).

Σ' αυτή την περίπτωση τα δείγματα θα λαμβάνονται από τα μέρη τα συμβολικώς καθορισθέντα και επιλεγέντα στην τύχη, όπως δεικνύεται αμέσως κατωτέρω, όταν είναι εν κινήσει.

6.2.2. Συσκευασμένα στερεά ή υγρά λιπάσματα μέσα σε δοχεία (= συσκευασίες) με περιεχόμενο λιγότερο από 100 χιλιόγραμμα το καθένα.

Αφού ο απαιτούμενος αριθμός συσκευασιών προς δειγματοληψία θα έχει καθορισθεί όπως δεικνύεται στο σημείο 5.2, λαμβάνεται ως δείγμα ένα μέρος του περιεχομένου εκάστης συσκευασίας. Ενδεχομένως, λαμβάνονται τα δείγματα αφού έχουν αδειασθεί χωριστά οι συσκευασίες.

6.3. Προετοιμασία του ολικού δείγματος.

Συναθροίζονται όλα τα στοιχειώδη δείγματα που ελήφθησαν σε ένα ενιαίο ολικό δείγμα.

6.4. Προετοιμασία των τελικών δειγμάτων.

Το υλικό στο ολικό δείγμα πρέπει να αναμιγνύεται με προσοχή (2).

Εάν είναι αναγκαίο, μειώνεται το ολικό δείγμα μέχρι τα δύο χιλιόγραμμα τουλάχιστον (δείγμα δοκιμής), είτε με τη βοήθεια ενός μηχανικού διαμοιραστή, είτε με τη μέθοδο των τετάρτων.

Προετοιμάζονται εν συνεχεία τουλάχιστον τρία τελικά δείγματα έχοντα περίπου το ίδιο βάρος, ανταποκρινόμενα στις ποσοτικές απαιτήσεις που ορίζονται στο σημείο 5.4. Εισάγεται κάθε δείγμα σε έναν κατάλ-

(1) Όταν ο λαμβανόμενος αριθμός είναι κλασματικός πρέπει να στρογγυλοποιήται στον αμέσως επόμενο ακέραιο αριθμό.

(2) Αν είναι αναγκαίο σπάζουμε τα συσσωματώματα ξεχωρίζοντας τα ενδεχομένως από τη μάζα, ξαναενώνοντας τα εν συνεχεία με το ολικό δείγμα.

ληλο περιέκτη ερμητικά κλεισμένο. Λαμβάνονται όλες οι αναγκαίες προφυλάξεις για να αποφευχθεί κάθε μεταβολή των χαρακτηριστικών του δείγματος.

Για τις δοκιμές που αναφέρονται στην οδηγία 80/876/ΕΟΚ, τα τελικά δείγματα πρέπει να διατηρούνται σε θερμοκρασία 0 έως 25° C.

7. ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΩΝ ΤΕΛΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Σφραγίζονται και επισημαίνονται οι περιέκτες ή οι συσκευασίες (η ετικέττα πρέπει να είναι ενσωματωμένη στη σφραγίδα) κατά τρόπο ώστε να είναι αδύνατον να ανοιχθούν χωρίς να καταστραφεί η σφραγίδα.

8. ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Για κάθε δειγματοληψία, συντάσσεται πρακτικό δειγματοληψίας, που να επιτρέπει την αναγνώριση χωρίς αμφιβολία της δειγματισθείσης παρτίδας.

9. ΠΡΟΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Για κάθε παρτίδα μεταφέρεται τουλάχιστον ένα τελικό δείγμα, το ταχύτερο δυνατό, σε ένα εργαστήριο εξουσιοδοτημένο για την ανάλυση ή στο οργανισμό δοκιμών με τις ενδείξεις οι οποίες είναι απαραίτητες για την ανάλυση ή τη δοκιμή. (Γενικό Χημείο του Κράτους).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Υλικό εργαστηρίου

Το σύνηθες εργαστηριακό υλικό δεν αναφέρεται κατά την περιγραφή των μεθόδων, εκτός από τα δοχεία και σιφώνια δεδομένης χωρητικότητος. Κατά γενικό κανόνα το υλικό αυτό πρέπει να καθαρίζεται καλά κυρίως όταν οι προσδιορισμοί σχετίζονται με πολύ μικρές ποσότητες στοιχείου.

Δοκιμές ελέγχου

Πριν από τις αναλύσεις, είναι αναγκαίο να ελέγχεται η καλή λειτουργία του εξοπλισμού και η σωστή εφαρμογή των αναλυτικών τεχνικών χρησιμοποιώντας χημικές ενώσεις θεωρητικής συστάσεως καλώς καθορισμένης (π.χ. θειϊκό αμμώνιο, δισόξινο φωσφορικό κάλιο κ.λπ.). Εν τούτοις, τα αναλυόμενα λιπάσματα μπορούν να περιλαμβάνουν χημικές ενώσεις που να είναι σε θέση να διαταράξουν τους ποσοτικούς προσδιορισμούς εάν δεν ακολουθείται αυστηρά η αναλυτική τεχνική. Εξ άλλου ένας ορισμένος αριθμός προσδιορισμών, είναι αυστηρά συμβατικοί και σχετικοί με προϊόντα πολύπλοκης χημικής συνθέσεως. Επίσης, κατά το μέτρο που μπορεί να διαθέτει τέτοια το εργαστήριο, συνιστάται η χρησιμοποίηση δειγμάτων αναφοράς, συνθέσεως και προδιαγραφών καλώς καθορισμένων.

Μέθοδος Ι

ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει ως αντικείμενο τον καθορισμό μεθόδου προπαρασκευής του δείγματος από το τελικό δείγμα.

2. ΑΡΧΗ

Η προπαρασκευή ενός τελικού δείγματος δεκτού στο εργαστήριο είναι μια ακολουθία εργασιών, κατά το πλείστον κοσκινισμάτων, λειοτριβήσεων και ομογενοποιήσεως, που οδηγούν κατά τρόπο ώστε:

– αφ' ενός και η μικρότερη προβλεπόμενη από τις μεθόδους αναλύσεως ποσότητα εκ ζυγίσεως να είναι αντιπροσωπευτική του δείγματος για εργαστήριο.

– αφ' ετέρου, η λεπτότητα του λιπάσματος να μην μπορεί να έχει τροποποιηθεί απ' την προπαρασκευή σε σημείο που να επηρεάζει αισθητά τις διαλυτότητες στα διάφορα αντιδραστήρια εκχυλίσεως.

3. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

Διαμοιραστής δείγματος (προαιρετικός).

Κόσκινα με διάμετρο οπών 0,2 και 0,5 mm.

Φιαλίδια 250 ml που μπορούν να κλείνουν ερμητικά.

Ιγδίο με ύπερο (γουδοχέρι) από πορσελάνη ή λειοτριβέας.

4. ΕΚΛΟΓΗ ΤΗΣ ΑΚΟΛΟΥΘΗΤΕΑΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ

Παρατήρηση:

Εάν το προϊόν είναι κατάλληλο προς τούτο, μπορεί να κρατηθεί ένα μέρος μόνο, αντιπροσωπευτικό του τελικού δείγματος.

4.1. Τελικά δείγματα που δεν πρέπει να λειοτριβούνται.

Νιτρικό ασβέστιο, νιτρικό ασβέστιο και μαγνήσιο, νιτρικό νάτριο, νίτρο της Χιλής, ασβεστοκυαναμίδιο, ασβεστοκυαναμίδιο με νιτρικά, θειϊκό αμμώνιο, νιτρικά άλατα του αμμωνίου περιεκτικότητος μεγαλύτερης από 30% σε άζωτο, ουρία, σκωρίες αποφωσφατώσεως, μερικώς διαλυτοποιημένο φυσικό φωσφορικό, διένυδρο όξινο, φωσφορικό ασβέστιο εκ καθιζήσεως, διασπασμένο φωσφορικό, φωσφορικό αργιλασβέστιο, μαλακό φυσικό φωσφορικό.

4.2. Τελικά δείγματα που πρέπει να διατηρούνται και των οποίων ένα μέρος πρέπει να λειοτριβείται.

Πρόκειται για προϊόντα για τα οποία εκτελούνται ορισμένοι προσδιορισμοί χωρίς προηγούμενη λειοτρίβηση (βαθμός λεπτότητος για παράδειγμα) και άλλοι προσδιορισμοί μετά από λειοτρίβηση. Περιλαμβάνουν όλα τα σύνθετα λιπάσματα που περιέχουν ως φωσφορούχο συστατικό: σκωρίες Τόμας, φωσφορικό αργιλοασβέστιο, διασπασμένο φωσφορικό, μαλακό φυσικό φωσφορικό, μερικώς διαλυτοποιημένο φυσικό φωσφορικό. Για το σκοπό αυτό, μοιράζεται, με τη βοήθεια διαμοιραστήρα ή με τη μέθοδο των τετάρτων, το τελικό δείγμα σε δύο τμήματα όσο το δυνατόν όμοια.

4.3. Τελικά δείγματα στα οποία όλοι οι προσδιορισμοί πρέπει να πραγματοποιούνται επί λειοτριβηθέντος προϊόντος.

Η λειοτρίβηση μπορεί να μη γίνει παρά μόνο σε ένα αντιπροσωπευτικό μέρος του τελικού δείγματος. Πρόκειται για όλα τα άλλα λιπάσματα του καταλόγου που δεν αναγράφονται στα σημεία 4.1 και 4.2.

5. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Το μέρος του τελικού δείγματος που προβλέπεται στα σημεία 4.2 και 4.3 κοσκινίζεται ταχέως με κόσκινο με διάμετρο οπών 0,5 mm. Το υπόλοιπο λειοτριβείται ελαφρά, κατά τρόπο ώστε να ληφθεί προϊόν που να περιέχει όσο το δυνατόν λιγότερα λεπτά μέρη και κοσκινίζεται. Η λειοτρίβηση πρέπει να πραγματοποιείται με τέτοιες συνθήκες που να μην αυξάνεται σημαντικά η θερμοκρασία του υλικού. Η εργασία αυτή επαναλαμβάνεται όσες φορές χρειάζεται μέχρις ότου να κοσκινίζεται πλήρως το υλικό. Η εργασία πρέπει να γίνεται όσο το δυνατόν ταχύτερα για την αποφυγή κάθε κέρδους ή απωλείας ύλης (νερό, αμμωνία). Το σύνολο του λειοτριβηθέντος και κοσκινισμένου προϊόντος εισάγεται σε καθαρό φιαλίδιο που κλείνει ερμητικά.

Πριν από κάθε ζύγιση για ανάλυση, το σύνολο του δείγματος πρέπει να ομογενοποιείται προσεκτικά.

6. ΙΔΙΑΙΤΕΡΕΣ ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΙΣ

α) Λιπάσματα που περιέχουν πολλές κατηγορίες κρυστάλλων.

Στην περίπτωση αυτή, γίνεται συχνά μία κατάταξη. Πρέπει λοιπόν να λειοτριβείται πλήρως για να διέρχεται το δείγμα από κόσκινο με διάμετρο οπών 0,2 mm. Παράδειγμα: Μείγμα φωσφορικού αμμωνίου και νιτρικού καλίου. Συνιστάται για τα προϊόντα αυτά η λειοτρίβηση του συνόλου του τελικού δείγματος.

β) Υπόλοιπο επί κοσκίνου που λειοτριβείται δύσκολα και δεν περιέχει ενεργά συστατικά.

Το υπόλοιπο ζυγίζεται και η μάζα του λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό του τελικού αποτελέσματος.

γ) Προϊόντα που μπορούν να αποσυντεθούν με τη θερμότητα.

Η λειοτρίβηση πρέπει να γίνεται κατά τρόπο ώστε να αποφεύγεται κάθε θέρμανση. Στην περίπτωση αυτή είναι προτιμότερη η λειοτρίβηση στο ιγδίο. Για παράδειγμα: Σύνθετα λιπάσματα περιέχοντα ασβεστοκυαναμίδιο ή ουρία.

δ) Μη φυσιολογικώς υγρά προϊόντα ή προϊόντα που καθίστανται σαν πολτός με τη λειοτρίβηση.

Για να εξασφαλισθεί μια κάποια ομοιογένεια, πρέπει να επιλέγεται το κόσκινο με οπές ελάχιστης διαμέτρου, ώστε να μπορούν να καταστρέφονται τα συσσωματώματα με τα χέρια ή με τον ύπερο. Τούτο μπορεί να είναι η περίπτωση μιγμάτων των οποίων ορισμένα συστατικά περιέχουν κρυσταλλικό νερό.

Μέθοδοι 2

ΑΖΩΤΟ

Μέθοδος 2.1.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΑΜΜΩΝΙΑΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει ως αντικείμενο τον καθορισμό μεθόδου προσδιορισμού του αμμωνιακού αζώτου.

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα μέθοδος εφαρμόζεται σε όλα τα αζωτούχα λιπάσματα, συμπεριλαμβανομένων και των συνθέτων λιπασμάτων, στα οποία το άζωτο βρίσκεται αποκλειστικά υπό μορφή είτε αμμωνιακών αλάτων είτε αμμωνιακών και νιτρικών αλάτων.

Δεν εφαρμόζεται στα λιπάσματα που περιέχουν ουρία, κυαναμίδιο ή άλλες αζωτούχες οργανικές ενώσεις.

3. ΑΡΧΗ

Ελευθέρωση της αμμωνίας με περίσσεια υδροξειδίου του νατρίου. Απόσταξη και δέσμευση της αμμωνίας σε γνωστό όγκο τιτλοδοτημένου θειϊκού οξέος και ογκομέτρηση της περισσείας του οξέος με τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Απεσταγμένο ή απιονισμένο νερό, απηλλαγμένο διοξειδίου του άνθρακος και κάθε αζωτούχου ενώσεως.

4.1. Αραιό υδροχλωρικό οξύ: Ένας όγκος HCl (d = 1,18) με έναν όγκο νερού.

4.2. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειϊκού οξέος: 0,1N 4.3. Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου απηλλαγμένο ανθρακικών 0,1N	για την περίπτωση α).
4.4. Τιτλοδοτημένο θειϊκού οξέος: 0,2 N 4.5. Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου απηλλαγμένο ανθρακικών: 0,2 N	για την περίπτωση β) (βλ. σημείωση 2).
4.6. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειϊκού οξέος: 0,5N 4.7. Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου απηλλαγμένο ανθρακικών: 0,5 N	για την περίπτωση γ) (βλ. σημείωση 2).

4.8. Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, απηλλαγμένο αμμωνιακών, περιεκτικότητος 30% περίπου σε NaOH (d = 1.33).

4.9. Διάλυμα δείκτη.

4.9.1. Μικτός δείκτης

Διάλυμα Α: Διαλύεται 1g ερυθρού του μεθυλίου σε 37 ml διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου 0,1 N και συμπληρούται μέχρι 1l με νερό.

Διάλυμα Β: Διαλύεται 1g κυανού του μεθυλενίου σε νερό και συμπληρούται μέχρι 1l.

Ένας όγκος διαλύματος Α αναμιγνύεται με δύο όγκους διαλύματος Β.

Ο δείκτης αυτός σε όξινο διάλυμα είναι ιώδης, σε ουδέτερο διάλυμα γκρίζος και σε αλκαλικό διάλυμα πράσινος. Από το διάλυμα αυτό του δείκτη χρησιμοποιούνται 0,5ml (10 σταγόνες).

4.9.2. Διάλυμα δείκτη ερυθρού του μεθυλίου.

Διαλύονται 0,1g ερυθρού του μεθυλίου σε 50 ml αιθανόλης 95°, συμπληρώνεται μέχρι τα 100 ml με νερό και εάν χρειάζεται διηθείται. Ο δείκτης αυτός (4 έως 5 σταγόνες) μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντί του προηγουμένου.

4.10. Κόκκοι ελαφρόπετρας, πλυμένοι με υδροχλωρικό οξύ και πυρωμένοι.

4.11. Θειϊκό αμμώνιο για ανάλυση.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Συσκευή αποστάξεως αποτελούμενη από στρογγυλή φιάλη κατάλληλης χωρητικότητος με στρογγυλό πυθμένα συνδεόμενη με ψυκτήρα μέσω σφαίρας αποστάξεως με διάταξη τεθλασμένης διόδου για να αποφευχθεί να παρασυρθεί το υγρό.

Σημείωση 1

Οι διάφοροι τύπου εξοπλισμού που είναι αποδεκτοί και συνιστώνται για τον προσδιορισμό αυτό, περιλαμβάνονται σε παράρτημα με όλα τα χαρακτηριστικά κατασκευής στις εικόνες 1,2,3 και 4.

5.2. Σιφώνια ακριβείας 10, 20, 25, 50, 100 και 200 ml.

5.3. Ογκομετρική φιάλη 500 ml.

5.4. Περιστροφικός αναδευτήρας ρυθμισμένος στις 35 έως 40 στροφές ανά λεπτό.

6. ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Βλ. μέθοδο 1.

7. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

7.1. Προετοιμασία του διαλύματος για ανάλυση.

Πραγματοποιείται επί του δείγματος δοκιμή διαλυτότητος στο νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε αναλογία 2% (P/V). Στη συνέχεια ζυγίζεται με προσέγγιση 0,001 g – σύμφωνα με τις υποδείξεις του πίνακα 1 – ποσότητα 5 ή 7 ή 10 g δείγματος προπαρακευασθέντος για ανάλυση και εισάγεται σε ογκομετρική φιάλη 500 ml. Ανάλογα με το αποτέλεσμα της δοκιμής διαλυτότητος, η εργασία συνεχίζεται ως ακολούθως:

α) Προϊόντα πλήρως υδατοδιαλυτά.

Προστίθεται στη φιάλη η αναγκαία ποσότητα νερού για τη διάλυση του δείγματος. Αναδεύεται και, μετά την πλήρη διάλυση, συμπληρώνεται μέχρι την χαραγή και ομογενοποιείται προσεκτικά.

β) Προϊόντα μη πλήρως υδατοδιαλυτά.

Προστίθενται στη φιάλη 50 ml νερό και κατόπιν 20 ml υδροχλωρικού οξέος (4.1). Αναδεύονται και αφήνονται σε ηρεμία μέχρι να παύσει η ενδεχόμενη έκλυση διοξειδίου του άνθρακος. Προστίθενται 400 ml νερό και αναδεύονται με τον περιστροφικό αναδευτήρα (5.4) για μισή ώρα. Συμπληρώνονται μέχρι τη χαραγή με νερό, ομογενοποιούνται και διηθούνται επί ξηρού φίλτρου σε ξηρό υποδοχέα.

7.2. Ανάλυση του διαλύματος.

Ανάλογα με την επιλεγείσα περίπτωση, φέρεται εντός του δοχείου όπου συλλέγεται το απόσταγμα, η ακριβώς μετρηθείσα ποσότητα τιτλοδοτημένου διαλύματος θειϊκού οξέος που υποδεικνύεται στον πίνακα. Προστίθεται η ανάλογη ποσότητα του επιλεγέντος διαλύματος δείκτη (4.9.1 ή 4.9.2) και ενδεχομένως νερό για να ληφθεί όγκος τουλάχιστον 50 ml. Το άκρο της προεκτάσεως που είναι συνδεδεμένη στην έξοδο του ψυκτήρα, πρέπει να βρίσκεται κάτω από την επιφάνεια του διαλύματος.

Με τη βοήθεια σιφωνίου ακριβείας, λαμβάνεται, σύμφωνα με τις οδηγίες του πίνακα, κατάλληλη ποσότητα του διαυγούς διαλύματος ([1]). Εισάγεται στη φιάλη αποστάξεως της συσκευής. Προστίθεται νερό για να ληφθεί συνολικός όγκος περίπου 350 ml καθώς και μερικοί κόκκοι ελαφρόπετρας (4.10) για τη ρύθμιση του βρασμού.

Συναρμολογείται η συσκευή αποστάξεως. Αφού ληφθούν οι απαραίτητες προφυλάξεις για να παρεμποδισθεί κάθε απώλεια αμμωνίας, προστίθενται στο περιεχόμενο της φιάλης αποστάξεως 10 ml από το πυκνό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (4.8) ή 20 ml από το ίδιο αυτό διάλυμα στην περίπτωση που έχουν προστεθεί 20 ml υδροχλωρικού οξέος (4.1) για τη διάλυση του δοκιμίου. Η φιάλη θερμαίνεται προοδευτικά αποφεύγοντας μία πολύ βίαιη εκχένωση. Όταν αρχίσει ο βρασμός, η απόσταξη γίνεται με ταχύτητα περίπου 100 ml σε δέκα έως δεκαπέντε λεπτά, μέχρι συνολικού όγκου αποστάγματος 250 ml περίπου ([2]). Όταν δεν υπάρχει κανένας φόβος για απώλεια αμμωνίας, χαμηλώνεται το

([1])Η ποσότητα του αμμωνιακού αζώτου που περιέχεται στην κατάλληλη ποσότητα που λαμβάνεται σύμφωνα με τον πίνακα θα είναι περίπου:

- 0,05 g για την περίπτωση α)
- 10 g για την περίπτωση β)
- 0,20 g για την περίπτωση γ).

([2])Ο ψυκτήρας πρέπει να ρυθμίζεται κατά τρόπον ώστε να εξασφαλίζεται ροή ύδατος εκ συμπυκνώσεως. Η απόσταξη πρέπει να τείνει να πραγματοποιείται σε τριάντα έως σαράντα λεπτά.

δοχείο στο οποίο συλλέγεται το απόσταγμα κατά τρόπον ώστε το άκρο του ψυκτήρα να έλθει πάνω από την επιφάνεια του υγρού.

Ελέγχεται με κατάλληλο αντιδραστήριο, μήπως το απόσταγμα που διέρχεται περιέχει ακόμη αμμωνία. Εκπλύνεται το άκρο του ψυκτήρα με λίγο νερό και η περίσσεια οξέος ογκομετρείται με το πρότυπο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου που καθορίζεται για την υιοθετηθείσα περίπτωση. (βλ. σημείωση 2).

Σημείωση 2.

Για την ογκομέτρηση μπορούν να χρησιμοποιηθούν και τιτλοδοτημένα διαλύματα, διαφόρου τίτλου, υπό την προϋπόθεση ότι οι καταναλισκόμενοι όγκοι για την ογκομέτρηση δεν υπερβαίνουν τα 40 έως 45 ml.

7.3. Τυφλό πείραμα

Πραγματοποιείται τυφλό πείραμα υπό τις ίδιες συνθήκες και λαμβάνεται υπόψη κατά τον υπολογισμό του τελικού αποτελέσματος.

7.4. Δοκιμή ελέγχου

Πριν από τις αναλύσεις, ελέγχεται η καλή λειτουργία της συσκευής και η σωστή εφαρμογή της τεχνικής, χρησιμοποιώντας κατάλληλη ποσότητα ενός πρόσφατα παρασκευασθέντος διαλύματος θειϊκού αμμωνίου (4.11) που περιέχει τη μέγιστη ποσότητα αζώτου την καθορισμένη για την επιλεγείσα περίπτωση.

8. ΕΚΦΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Το αναλυτικό αποτέλεσμα εκφράζεται ως επί τοις εκατόν αμμωνιακό άζωτο στο λίπασμα, όπως αυτό λαμβάνεται για την ανάλυση.

9. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Λαμβανομένης υπόψη της σημειώσεως 1 του σημείου 5.1 «εξοπλισμός» στις εικόνες 1, 2, 3 και 4 εμφαίνονται τα χαρακτηριστικά κατασκευής των διαφόρων τύπων εξοπλισμών που χρησιμοποιούνται στο παρόν.

Πίνακας 1

Προσδιορισμός του αμμωνιακού αζώτου και του αμμωνιακού και νιτρικού αζώτου των λιπασμάτων

Πίνακας ζυγίσεων, αραιώσεων και υπολογισμών που γίνονται για κάθε μια από τις ιδιαίτερες περιπτώσεις, α), β) και γ) των μεθόδων

Περίπτωση α)

Μέγιστη ποσότητα αμμωνιακού αζώτου για απόσταξη: 50 mg.

Θειϊκό οξύ 0,1 N που πρέπει να προστεθεί στο δοχείο στο οποίο συλλέγεται το απόσταγμα: 50 ml

Τελική ογκομέτρηση με NaOH ή KOH 0,1 N.

Δηλούμενη περιεκτικότητα του λιπάσματος (N%)	Ζυγισθείσα ποσότης (g)	Αραίωση (ml)	Δείγμα για την απόσταξη (ml)	Έκφραση του αποτελ/τος ([1]) N%=(50-A)×F
0- 5	10	500	50	(50-A) × 0,14
5-10	10	500	25	(50-A) × 0,28
10-15	7	500	25	(50-A) × 0,40
15-20	5	500	25	(50-A) × 0,56
20-40	7	500	10	(50-A) × 1,00

Περίπτωση β)

Μέγιστη ποσότητα αμμωνιακού αζώτου για απόσταξη: 100 mg.

Θειϊκό οξύ 0,2 N που πρέπει να προστεθεί στο δοχείο στο οποίο συλλέγεται το απόσταγμα: 50 ml

Τελική ογκομέτρηση με NaOH ή KOH 0,2 N.

Δηλούμενη περιεκτικότητα του λιπάσματος (N%)	Ζυγισθείσα ποσότης (g)	Αραίωση (ml)	Δείγμα για την απόσταξη (ml)	Έκφραση του αποτελ/τος ([1]) N%=(50-A)×F
0- 5	10	500	100	(50-A) × 0,14
5-10	10	500	50	(50-A) × 0,28
10-15	7	500	50	(50-A) × 0,40
15-20	5	500	50	(50-A) × 0,56
20-40	7	500	20	(50-A) × 1,00

Περίπτωση γ)

Μέγιστη ποσότητα αμμωνιακού αζώτου για απόσταξη: 200 mg.

Θειϊκό οξύ 0,5 N που πρέπει να προστεθεί στο δοχείο στο οποίο συλλέγεται το απόσταγμα: 35 ml

Τελική ογκομέτρηση με NaOH ή KOH 0,5 N.

Δηλούμενη περιεκτικότητα του λιπάσματος (N%)	Ζυγισθείσα ποσότης (g)	Αραίωση (ml)	Δείγμα για την απόσταξη (ml)	Έκφραση του αποτελ/τος ([1]) N%=(35-A)×F
0- 5	10	500	200	(35-A)×0,175
5-10	10	500	100	(35-A)×0,350
10-15	7	500	100	(35-A)×0,500
15-20	5	500	100	(35-A)×0,700
20-40	5	500	50	(35-A)×1,400

Επεξηγήσεις των εικόνων

Εικόνα 1

α) Μακρύλαιμη και πλατύστομη σφαιρική φιάλη 1000 ml, με στρογγυλό πυθμένα.

β) Σωλήνας τροφοδοτήσεως με σφαίρα ασφαλείας εφοδιασμένος με σφαιρικό σύνδεσμο «18» στην έξοδο (ο σφαιρικός αυτός σύνδεσμος για τη συναρμογή με τον ψυκτήρα μπορεί επίσης να αντικατασταθεί από ένα κατάλληλο ρακόρ από χαουτσούκ).

γ) Χωνί με στρόφιγγα από τεφλόν για την εισαγωγή του υδροξειδίου του νατρίου (η στρόφιγγα μπορεί επίσης να αντικατασταθεί με ένα ρακόρ από χαουτσούκ εφοδιασμένο με μια λαβίδα HOFFMANN).

δ) Ψυκτήρας με σφαίρες (έξι) με σφαιρικό σύνδεσμο «18» στην είσοδο και ενωμένος στην έξοδο μέσω ενός μικρού ρακόρ από χαουτσούκ με μια προέκταση από γυαλί (όταν η συναρμογή στο σωλήνα τροφοδοτήσεως πραγματοποιείται μέσω ενός σωλήνα από χαουτσούκ, ο σφαιρικός σύνδεσμος θα αντικαθίσταται από πλατύστομο λαιμό κατάλληλης διαμέτρου).

ε) Κωνική φιάλη 500 ml στην οποία συλλέγεται το απόσταγμα.

Ο ανωτέρω εξοπλισμός κατασκευάζεται από γυαλί που δεν εχχωρεί αλκαλικές ουσίες στο απόσταγμα υπό τις συνθήκες λειτουργίες.

([1])Για τον τύπο εκφράσεως του αποτελέσματος:

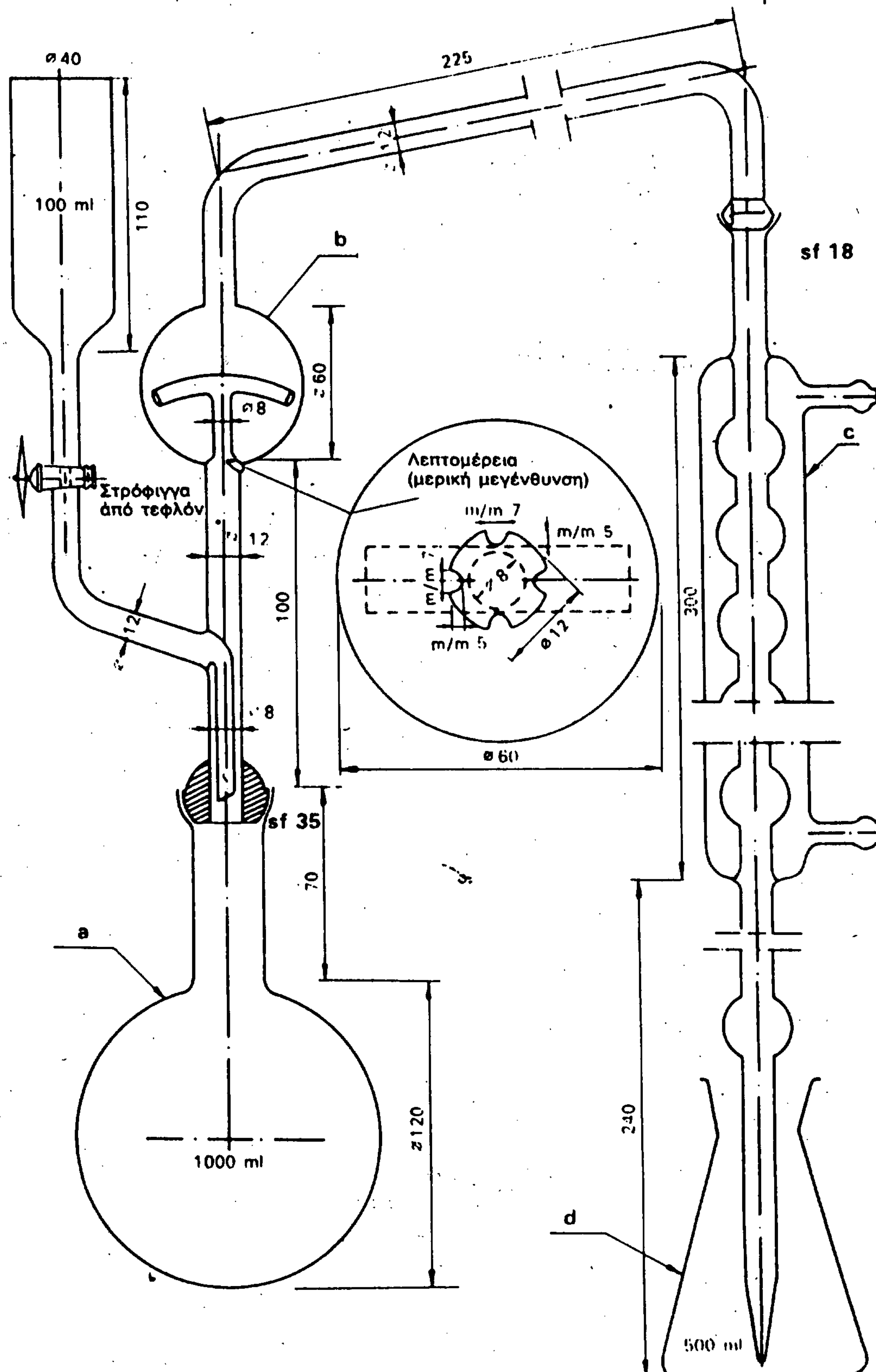
50 ή 35 = χιλιοστόλιτρα τιτλοδοτημένου διαλύματος θειϊκού οξέος που πρέπει να προστεθεί στο δοχείο στο οποίο συλλέγεται το απόσταγμα.

A = χιλιοστόλιτρα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου που χρησιμοποιούνται για την τελική ογκομέτρηση.

F = συντελεστής που περιλαμβάνει τη ζύγιση, την αραίωση, την κατάλληλη λαμβανόμενη ποσότητα και το ογκομετρικό ισοδύναμο.

100 ml
Στρόφιγγα από τεφλόν
'Οπή ø 7
1000 ml
sf 18
500 ml

Εικόνα 1.



Εικόνα 2

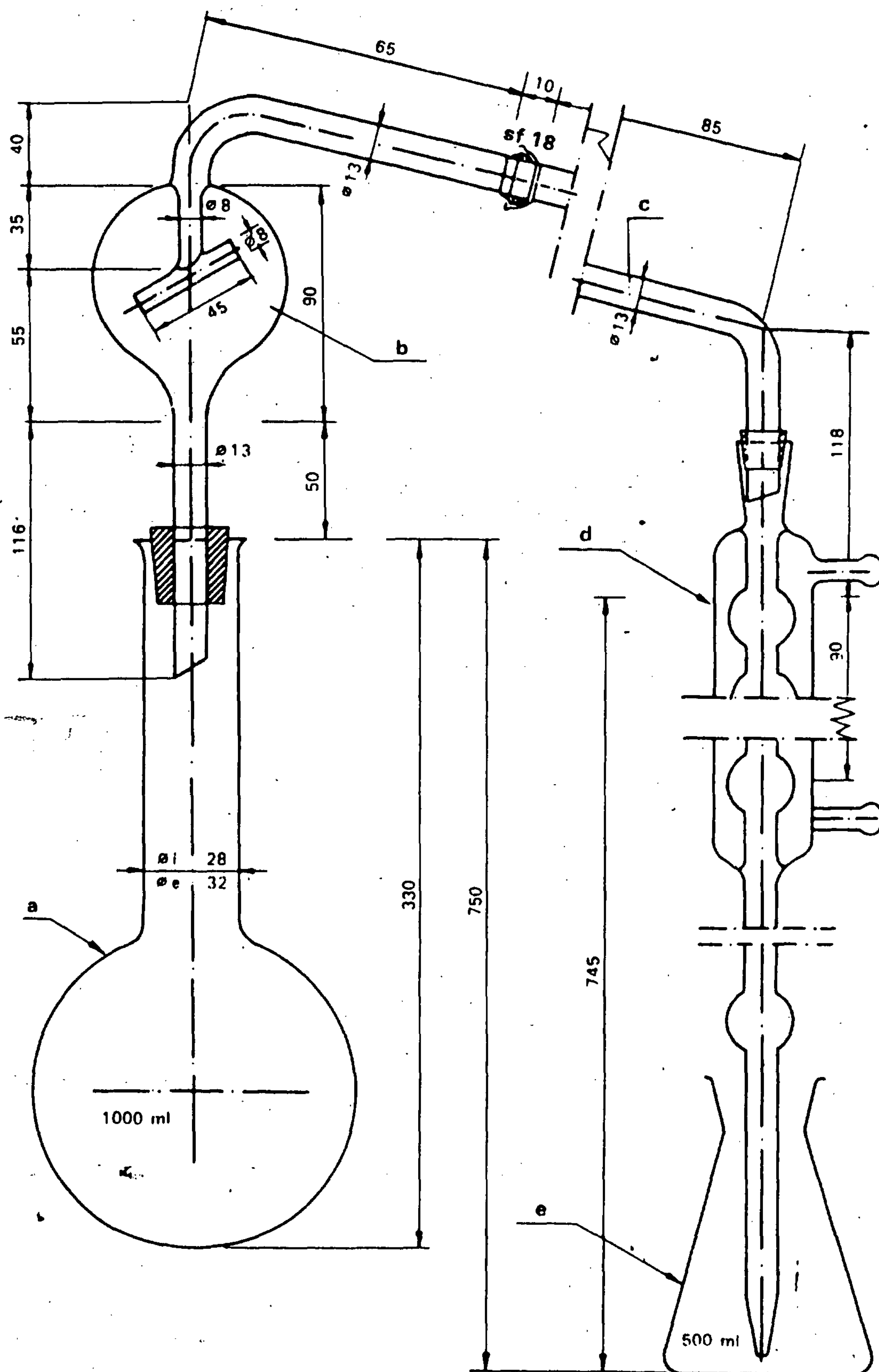
α) Σφαιρική φιάλη 1000 ml, με στρογγυλό πυθμένα και κοντό λαιμό με σφαιρικό σύνδεσμο «35».

β) Σωλήνας τροφοδοτήσεως με σφαίρα ασφαλείας, εφοδιασμένος με ένα σφαιρικό σύνδεσμο «35» στην είσοδο και ένα σφαιρικό σύνδεσμο «18» στην έξοδο και ενωμένος στα πλάγια με ένα χωνί με στρόφιγγα από τεφλόν για την εισαγωγή του υδροξειδίου του νατρίου.

γ) Ψυκτήρας με σφαίρες (έξι) με σφαιρικό σύνδεσμο «18» στην είσοδο και ενωμένος στην έξοδο μέσω ενός μικρού ρακόρ από καουτσούκ με μία προέκταση από γυαλί.

δ) Κωνική φιάλη 500 ml στην οποία συλλέγεται το απόσταγμα.

Ο εξοπλισμός πρέπει να κατασκευάζεται από γυαλί που να μην εκχωρεί αλκαλικές ουσίες στο απόσταγμα υπό τις συνθήκες λειτουργίας.



Εικόνα 3

α) Μακρύλαιμη και πλατύστομη σφαιρική φιάλη 1000 ml (750 ml) με στρογγυλό πυθμένα.

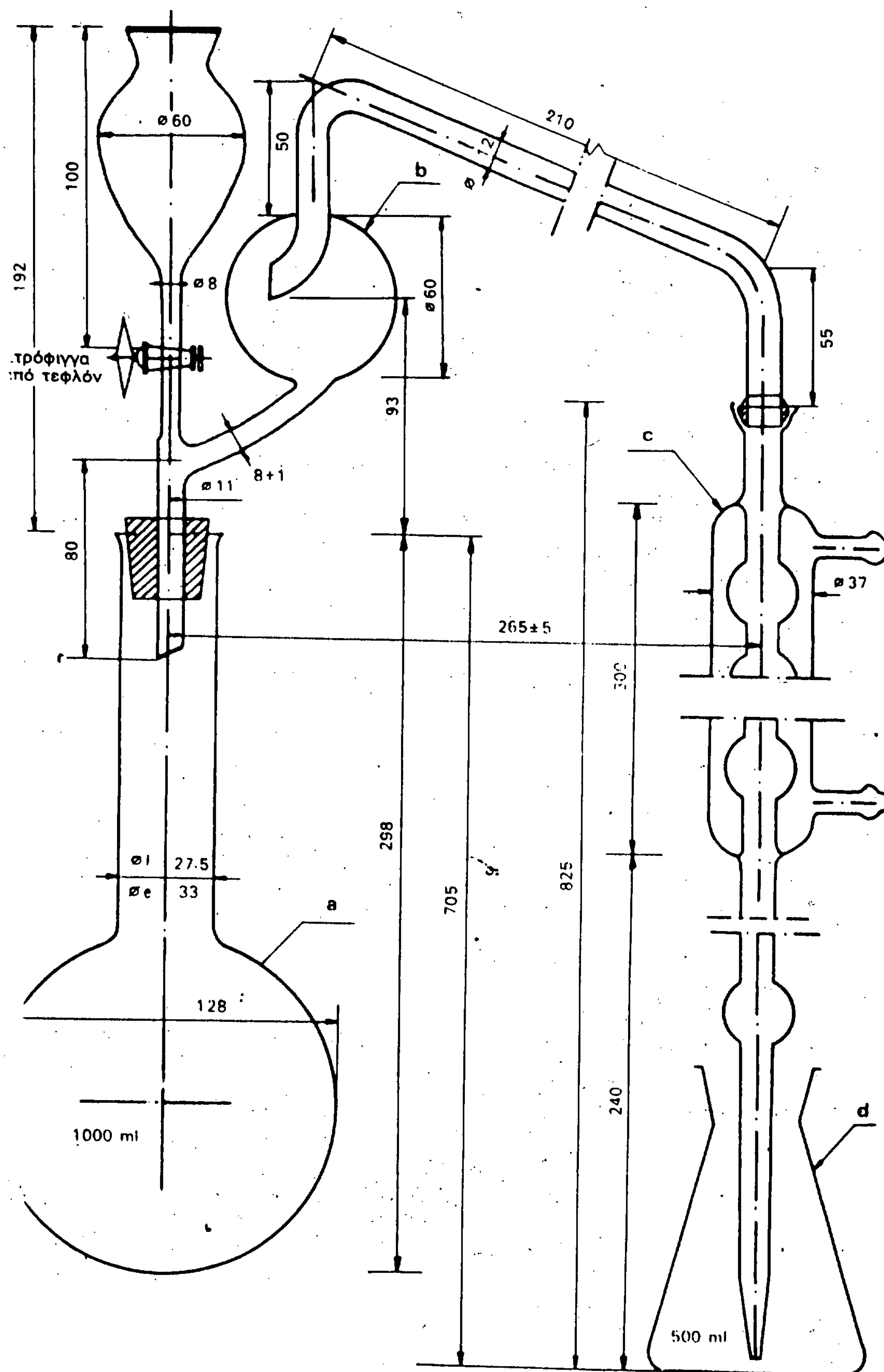
β) Σωλήνας τροφοδοτήσεως με σφαίρα ασφαλείας και σφαιρικό σύνδεσμο «18» στην έξοδο.

γ) Κεκαμένος σωλήνας με σφαιρικό σύνδεσμο «18» στην είσοδο και με άκρο κομμένο λοξά προς τον κύριο άξονα στην έξοδο (η συναρμογή στο σωλήνα τροφοδοτήσεως μπορεί να γίνει επίσης και με ένα ραχόρ από καουτσούκ σε αντικατάσταση του σφαιρικού συνδέσμου).

δ) Ψυκτήρας με σφαίρες (έξι) ενωμένος στην έξοδο μέσω ενός ραχόρ από καουτσούκ με μία προέκταση από γυαλί.

ε) Κωνική φιάλη 500 ml στην οποία συλλέγεται το απόσταγμα.

Ο εξοπλισμός πρέπει να κατασκευάζεται από γυαλί που να μην εκχωρεί αλκαλικές ουσίες στο απόσταγμα υπό τις συνθήκες λειτουργίας.



Εικόνα 4

α) Μακρύλαιμη και πλατύστομη σφαιρική φιάλη 1000 ml με στρογγυλό πυθμένα.

β) Σωλήνας τροφοδοτήσεως με σφαίρα ασφαλείας και σφαιρικό σύνδεσμο «18» στην έξοδο και ενωμένος στα πλάγια με ένα χωνί με στρόφιγγα από τεφλόν για την εισαγωγή του υδροξειδίου του νατρίου (σε αντικατάσταση του σφαιρικού συνδέσμου, μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης και κατάλληλο ρακόρ από καουτσούκ. Η στρόφιγγα μπορεί να αντικατασταθεί με ένα ρακόρ από καουτσούκ εφοδιασμένο με κατάλληλη λαβίδα HOFFMANN).

γ) Ψυκτήρας με σφαίρες (έξι) με σφαιρικό σύνδεσμο «18» στην είσοδο και ενωμένος στην έξοδο μέσω ενός ρακόρ από καουτσούκ με μία προέκταση από γυαλί (όταν η συναρμογή με τον σωλήνα τροφοδοτήσεως γίνεται μέσω ενός σωλήνα από καουτσούκ, ο σφαιρικός σύνδεσμος θα αντικαθίσταται από πλατύστομο λαιμό κατάλληλης διαμέτρου).

δ) Κωνική φιάλη 500 ml στην οποία συλλέγεται το απόσταγμα.

Ο εξοπλισμός πρέπει να κατασκευάζεται από γυαλί που να μην εκχωρεί αλκαλικές ουσίες στο απόσταγμα υπό τις συνθήκες λειτουργίας.

Μέθοδοι 2.2.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΝΙΤΡΙΚΟΥ
ΚΑΙ ΑΜΜΩΝΙΑΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

Μέθοδος 2.2.1.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΝΙΤΡΙΚΟΥ
ΚΑΙ ΑΜΜΩΝΙΑΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΚΑΤΑ ULSCH

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει ως αντικείμενο τον καθορισμό μεθόδου προσδιορισμού του νιτρικού και αμμωνιακού αζώτου, μετά από αναγωγή, κατά ULSCH.

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα μέθοδος εφαρμόζεται σε όλα τα αζωτούχα λιπάσματα, συμπεριλαμβανομένων και των συνθέτων λιπασμάτων όπου το άζωτο βρίσκεται αποκλειστικά υπό μορφή νιτρικών ή υπό μορφή νιτρικών και αμμωνιακών ιόντων.

3. ΑΡΧΗ

Αναγωγή των νιτρικών και των νιτρωδών που υπάρχουν ενδεχομένως, προς ιόντα αμμωνίου με μεταλλικό σίδηρο σε όξινο περιβάλλον. Ελευθέρωση της αμμωνίας με προσθήκη περίσσειας υδροξειδίου του νατρίου. Απόσταξη του αμμωνιακού διαλύματος και δέσμευση της αμμωνίας σε γνωστό όγκο τιτλοδοτημένου διαλύματος θειϊκού οξέος.

Ογκομέτρηση της περίσσειας του θειϊκού οξέος με τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Απεσταγμένο ή απιονισμένο νερό, απηλλαγμένο διοξειδίου του άνθρακος και κάθε αζωτούχου ενώσεως.

4.1. Αραιό υδροχλωρικό οξύ: Ένας όγκος HCl (d=1,18) με έναν όγκο νερού.

4.2. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειϊκού οξέος: 0,1 Ν.

4.3. Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου: 0,1 Ν απηλλαγμένο ανθρακικών.

4.4. Διάλυμα 30% περίπου θειϊκού οξέος H_2SO_4 (P/V), απηλλαγμένο αμμωνιακών.

4,5. Σίδηρος ανηγμένος με υδρογόνο (ή καθορισμένη ποσότητα σιδήρου πρέπει να μπορεί να ανάγει τουλάχιστον 0,05g νιτρικού αζώτου).

4.6. Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 30% περίπου σε NaOH (d=1,33), απηλλαγμένο αμμωνιακών.

4.7. Διαλύματα δείκτου

4.7.1. Μικτός δείκτης.

Διάλυμα Α: Διαλύεται 1 g ερυθρού του μεθυλίου σε 3 ml διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου 0,1 Ν και φέρεται μέχρις όγκου 1 l στο νερό.

Διάλυμα Β: Διαλύεται 1 g κυανού του μεθυλενίου σε νερό και συμπληρούται με νερό μέχρις 1 l.

Αναμειγνύονται ένας όγκος διαλύματος Α με δύο όγκους διαλύματος Β. Ο δείκτης αυτός είναι ιώδης σε όξινο διάλυμα, γκρίζος σε ουδέτερο και πράσινος σε αλκαλικό. Χρησιμοποιούνται 0,5 ml (10 σταγόνες) του διαλύματος αυτού του δείκτη.

4.7.2. Διάλυμα δείκτη ερυθρού του μεθυλίου.

Διαλύονται 0,1 g ερυθρού του μεθυλίου σε 50 ml αιθανόλης 95°, συμπληρούται μέχρις 100 ml με νερό και εάν είναι αναγκαίο διηθούνται. Ο δείκτης αυτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί (4 έως 5 σταγόνες) αντί του προηγουμένου.

4.8. Κόκκοι ελαφρόπετρας, πλυμένοι με υδροχλωρικό οξύ και πυρωμένοι.

4.9. Νιτρικό νάτριο για ανάλυση.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

Βλ. μέθοδο 2.1.

6. ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Βλ. μέθοδο 1.

7. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

7.1. Ετοιμασία του διαλύματος για ανάλυση
Βλέπε μέθοδο 2.1.

7.2. Ανάλυση του διαλύματος.

Στη φιάλη όπου συλλέγεται το απόσταγμα, φέρονται 50 ml, επακριβώς μετρηθέντα, τιτλοδοτημένου διαλύματος θειϊκού οξέος που αναφέρεται στον πίνακα της μεθόδου 2.1 (Περίπτωση α), κατόπιν προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα του επιλεγέντος διαλύματος δείκτη (4.7.1 ή 4.7.2). Το άκρο της προεκτάσεως που συνδέεται με την έξοδο του ψυκτήρα πρέπει να βρίσκεται κάτω από την επιφάνεια του τιτλοδοτημένου οξέος που περιέχεται στη φιάλη συλλογής του αποστάγματος.

Με τη βοήθεια σιφωνίου ακριβείας λαμβάνεται, σύμφωνα με τις λεπτομέρειες του πίνακα της μεθόδου 2.1 (περίπτωση α), κατάλληλη ποσότητα του διαυγούς διαλύματος.

Η ποσότητα του αζώτου που λαμβάνεται υπόψη είναι το άθροισμα (νιτρικό άζωτο + αμμωνιακό άζωτο). Φέρεται στη φιάλη αποστάξεως της συσκευής. Προστίθενται 350 ml νερού, 20 ml διαλύματος θειϊκού οξέος 30% (4.4.), αναδεύονται και προστίθενται 5 g ανηγμένου σιδήρου (4.5). Πλένεται ο λαιμός της φιάλης με τη βοήθεια ενός σιφωνίου με μερικά ml νερού και επί του λαιμού της φιάλης τοποθετείται ένα μικρό χωνί από γυαλί με μακρύ στέλεχος. Θερμαίνεται στο βράζον υδρόλουτρο επί μία ώρα και στη συνέχεια το στέλεχος του χωνιού εκπλύνεται με μερικά ml νερού.

Αφού ληφθούν όλες οι απαραίτητες προφυλάξεις για να εμποδισθεί κάθε απώλεια αμμωνίας, στο περιεχόμενο της φιάλης αποστάξεως προστίθενται 50 ml πυκνού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου (4.6) ή 60 ml του ίδιου διαλύματος στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκαν 20 ml υδροχλωρικού οξέος (1+1) (4.1) κατά την παρασκευή του διαλύματος για ανάλυση. Συναρμολογείται η συσκευή αποστάξεως. Κατόπιν το αμμωνιακό διάλυμα αποστάζεται σύμφωνα με τις υποδείξεις της μεθόδου 2.1.

7.3. Τυφλό πείραμα

Πραγματοποιείται τυφλό πείραμα υπό τις ίδιες συνθήκες το οποίο λαμβάνεται υπόψη κατά τον υπολογισμό του τελικού αποτελέσματος.

7.4. Δοκιμή ελέγχου

Πριν από τις αναλύσεις, ελέγχεται η καλή λειτουργία της συσκευής και η σωστή εφαρμογή της τεχνικής, χρησιμοποιώντας κατάλληλη ποσότητα ενός προσφάτως παρασκευασθέντος διαλύματος νιτρικού νατρίου (4.9) περιέχοντος 0,045 έως 0,050 g αζώτου.

8. ΕΚΦΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Το αναλυτικό αποτέλεσμα εκφράζεται σε επί τοις εκατό νιτρικού αζώτου ή αμμωνιακού και νιτρικού αζώτου μαζί, που περιέχεται στο λίπασμα όπως έγινε δεκτό για ανάλυση.

Μέθοδος 2.2.2

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΝΙΤΡΙΚΟΥ
ΚΑΙ ΑΜΜΩΝΙΑΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΚΑΤΑ ARND

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει ως αντικείμενο τον καθορισμό μεθόδου προσδιορισμού του αμμωνιακού και νιτρικού αζώτου, μετά αναγωγή, κατά Arnd (τροποποιημένη για τις τρεις περιπτώσεις α), β), γ).

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Βλ. μέθοδο 2.2.1.

3. ΑΡΧΗ

Αναγωγή των νιτρικών και των ενδεχομένως υπαρχόντων νιτρωδών προς αμμωνιακά σε ουδέτερο υδατικό διάλυμα, με τη βοήθεια μεταλλικού κράματος αποτελουμένου από 60% χαλκό (Cu) και 40% μαγνήσιο (Mg) (κράμα του Arnd), παρουσία χλωριούχου μαγνησίου ($MgCl_2$).

Απόσταξη της αμμωνίας και δέσμευσή της σε γνωστό όγκο τιτλοδοτημένου διαλύματος θειϊκού οξέος. Ογκομέτρηση της περίσσειας θειϊκού οξέος με τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Απεσταγμένο ή απιονισμένο νερό, απηλλαγμένο διοξειδίου του άνθρακος και κάθε αζωτούχου ενώσεως.

4.1. Αραιό υδροχλωρικό οξύ: Ένας όγκος HCl (d = 1,18) με έναν όγκο νερού.

4.2. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειϊκού οξέος: 0,1N
4.3. Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου απηλλαγμένο ανθρακικών 0,1N
} για την περίπτωση α).

4.4. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειϊκού οξέος: 0,2 N
4.5. Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου απηλλαγμένο ανθρακικών: 0,2
} για την περίπτωση β) (βλ. σημείωση 2, μέγεθος 2.1)

4.6. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειϊκού οξέος: 0,5N
4.7. Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου απηλλαγμένο ανθρακικών: 0,5 N
} για την περίπτωση γ) (βλ. σημείωση 2, μέθοδος 2.1)

4.8. Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, περίπου 2 N.

4.9. Κράμα του Arnd για ανάλυση, κοκκομετρικής συστάσεως κάτω του 1,0 mm.

4.10. Διάλυμα χλωριούχου μαγνησίου 20%.

Εισάγονται 200 g χλωριούχου μαγνησίου ($MgCl_2.6H_2O$) για ανάλυση σε σφαιρική φιάλη του 1 l με επίπεδο πυθμένα και διαλύονται σε 600 ml περίπου νερό. Για να παρεμποδιστεί η δημιουργία αφρού, προστίθενται 15 g θειϊκού μαγνησίου ($MgSo_4$ $7H_2O$).

Μετά τη διάλυση, προστίθενται 2 g οξειδίου του μαγνησίου και μερικοί κόκκοι ελαφρόπετρας και το εναιώρημα συμπυκνώνεται μέχρι τα 200 ml με βρασμό (κατά τον τρόπο αυτό εκδιώχνονται ίχνη αμμωνίας που υπήρχαν ενδεχομένως στα αντιδραστήρια). Μετά ψύξη, συμπληρώνονται μέχρις όγκου 1 l και διηθούνται.

4.11. Διαλύματα δείκτη.

4.11.1. Μικτός δείκτης.

Διάλυμα Α: Διαλύεται 1 g ερυθρού του μεθυλίου σε 37 ml διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου 0,1 N και φέρεται μέχρις όγκου 1 l στο νερό.

Διάλυμα Β: Διαλύεται 1 g κυανού του μεθυλενίου σε νερό και συμπληρώνεται μέχρις 1 l.

Αναμειγνύεται ένας όγκος διαλύματος Α με δύο όγκους διαλύματος Β.

Ο δείκτης αυτός είναι ιώδης σε όξινο διάλυμα, γκρίζος σε ουδέτερο και πράσινος σε αλκαλικό. Χρησιμοποιούνται 0,5 ml (10 σταγόνες) από το διάλυμα αυτό του δείκτη.

4.11.2. Διάλυμα δείκτη ερυθρού του μεθυλίου.

Διαλύονται 0,1 g ερυθρού του μεθυλίου σε 50 ml αιθανόλης 95°, συμπληρώνονται μέχρις 100 ml με νερό και εάν είναι αναγκαίο διηθούνται. Ο δείκτης αυτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί (4 έως 5 σταγόνες) αντί του προηγουμένου.

4.11.3. Διάλυμα δείκτη ερυθρού του Κογκό.

Διαλύονται 3,0 g ερυθρού του Κογκό σε 1 l ζεστό νερό και διηθούνται, εάν είναι αναγκαίο, μετά από ψύξη. Ο δείκτης αυτός χρησιμοποιείται προαιρετικά αντί των δύο προηγουμένων στην εξουδετέρωση των οξίνων εκχυλισμάτων πριν από την απόσταξη, χρησιμοποιώντας 0,5 ml ανά 100 ml υγρού για εξουδετέρωση.

4.12. Κόκκοι ελαφρόπετρας, πλυμένοι με υδροχλωρικό οξύ και πυρωμένοι.

4.13. Νιτρικό νάτριο για ανάλυση.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

Βλ. μέθοδο 2.1.

6. ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Βλ. μέθοδο 1.

7. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

7.1. Ετοιμασία του διαλύματος για ανάλυση
Βλέπε μέθοδο 2.1.

7.2. Ανάλυση του διαλύματος.

Η ποσότητα του αζώτου δεν πρέπει να υπερβαίνει την μεγίστη ποσότητα που προκύπτει από τον πίνακα 1 στην κατάλληλη ποσότητα που λαμβάνεται για ανάλυση. Ανάλογα με την επιλεγόμενη περίπτωση, φέρεται στη φιάλη συλλογής του αποστάγματος ή, επακριβώς μετρηθείσα, ποσότητα τιτλοδοτημένου διαλύματος θειϊκού οξέος που υποδεικνύεται στον πίνακα της μεθόδου 2.1. Προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα του επιλεγομένου διαλύματος δείκτη (4.11.1 ή 4.11.2) και, ενδεχομένως, νερό για να ληφθεί όγκος τουλάχιστον 50 ml. Το άκρο της προεκτάσεως που ενώνεται με την έξοδο του ψυκτήρα πρέπει να βρίσκεται κάτω από την επιφάνεια του διαλύματος.

Με τη βοήθεια σιφωνίου ακριβείας, λαμβάνεται σύμφωνα με τις λεπτομέρειες του πίνακα, κατάλληλη ποσότητα διαυγούς διαλύματος. Εισάγεται στη φιάλη αποστάξεως της συσκευής.

Προστίθεται νερό για να ληφθεί συνολικός όγκος 350 ml περίπου (βλέπε σημείωση 1), 10 g κράματος Arnd (4.9), 50 ml διαλύματος χλωριούχου μαγνησίου (4.10) και μερικοί κόκκοι ελαφρόπετρας (4.12). Συνδέεται ταχέως η φιάλη στη συσκευή αποστάξεως. Θερμαίνεται ελαφρά για τριάντα λεπτά περίπου. Κατόπιν θερμαίνεται ισχυρότερα και η αμμωνία αποστάζει. Η απόσταξη παρατείνεται για μία ώρα περίπου. Μετά από το χρονικό αυτό διάστημα το υπόλειμα στη φιάλη πρέπει να έχει λάβει σιροπιώδη σύσταση. Όταν τελειώσει η απόσταξη, ογκομετρείται η περίσσεια του οξέος στη φιάλη συλλογής του αποστάγματος σύμφωνα με τις υποδείξεις της μεθόδου 2.1.

Σημείωση 1

Όταν το διάλυμα του λιπάσματος είναι όξινο (προσθήκη των 20 ml HCl (4.1.) που προβλέπεται από τη μέθοδο διαλυτοποιήσεως), η κατάλληλη ποσότητα που λαμβάνεται για ανάλυση θα εξουδετερώνεται με τον ακόλουθο τρόπο: Στη φιάλη αποστάξεως που περιέχει την κατάλληλη ποσότητα που ελήφθη, προστίθενται 250 ml νερού περίπου, η αναγκαία ποσότητα ενός από τους δείκτες (4.11.1, 4.11.2, 4.11.3) και αναδύεται προσεκτικά.

Το διάλυμα εξουδετερώνεται με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 2 N (4.8) και οξινίζεται εκ νέου με μία σταγόνα HCl (4.1). Στη συνέχεια η εργασία συνεχίζεται όπως δεικνύεται στο σημείο 7.2 (δεύτερο εδάφιο).

7.3. Τυφλό πείραμα

Πραγματοποιείται τυφλό πείραμα υπό τις ίδιες συνθήκες το οποίο λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό του τελικού αποτελέσματος.

7.4. Δοκιμή ελέγχου

Πριν από την ανάλυση, ελέγχεται η καλή λειτουργία της συσκευής και η σωστή εφαρμογή της τεχνικής, χρησιμοποιώντας κατάλληλη ποσότητα παρασκευασθέντος διαλύματος νιτρικού νατρίου (4.13) περιέχοντος 0,050 έως 0,150 g νιτρικού αζώτου ανάλογα με την επιλεγμένη περίπτωση..

8. ΕΚΦΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Βλέπε μέθοδο 2.2.1 κατά ULSCH.

Μέθοδος 2.2.3

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΝΙΤΡΙΚΟΥ ΚΑΙ ΑΜΜΩΝΙΑΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΚΑΤΑ DEVARDA

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει ως αντικείμενο τον καθορισμό μεθόδου προσδιορισμού του αμμωνιακού και νιτρικού αζώτου, μετά αναγωγή, κατά DEVARDA (τροποποιημένη για τις τρεις περιπτώσεις α), β), γ).

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Βλ. μέθοδο 2.2.1.

3. ΑΡΧΗ

Αναγωγή των νιτρικών και νιτρωδών που ενδεχομένως υπάρχουν προς αμμωνιακά σε ισχυρά αλκαλικό διάλυμα με τη βοήθεια μεταλλικού κράματος αποτελουμένου από 45% αλουμίνιο (Al) και 5% ψευδάργυρο (Zn) και 50% χαλκό (Cu) (κράμα του DEVARDA). Απόσταξη της αμμωνίας και δέσμευσή της από γνωστό όγκο τιτλοδοτημένου θειϊκού οξέος. Ογκομέτρηση της περισσείας του θειϊκού οξέος με τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Απεσταγμένο ή απιονισμένο νερό, απηλλαγμένο διοξειδίου του άνθρακος και κάθε αζωτούχου ενώσεως.

4.1. Αραιό υδροχλωρικό οξύ: Ένας όγκος HCl (d = 1,18) με έναν όγκο νερού.

4.2. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειϊκού οξέος: 0,1N
4.3. Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου απηλλαγμένο 0,1N
} για την περίπτωση α).

4.4. Τιτλοδοτημένο θειϊκού οξέος: 0,2 N
4.5. Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου απηλλαγμένο ανθρακικών: 0,2 N
} για την περίπτωση β) (βλ. σημείωση 2, μέθοδος 2.1)

4.6. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειϊκού οξέος: 0,5N
4.7. Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου απηλλαγμένο ανθρακικών: 0,5 N
} για την περίπτωση γ) (βλ. σημείωση 2, μέθοδος 2.1)

4.8. Κράμα DEVARDA για ανάλυση.

Κοκκομετρική σύσταση:

- από 90 έως 100% κάτω των 0,25 mm.
- από 50 έως 75% κάτω των 0,075 mm

Συνιστάται η συσκευασία σε φιαλίδια 100 g κατ' ανώτατο όριο.

4.9. Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, απηλλαγμένο αμμωνιακών, περιεκτικότητας 30% περίπου σε NaOH (d=1,33).

4.10. Διαλύματα δείκτη.

4.10.1. Μικτός δείκτης.

Διάλυμα Α: Διαλύεται 1 g ερυθρού του μεθυλίου σε 37 ml διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου 0,1 N και φέρεται μέχρις όγκου 1 l στο νερό.

Διάλυμα Β: Διαλύεται 1 g κυανού του μεθυλενίου σε νερό και συμπληρούται με νερό μέχρις 1 l.

Αναμειγνύεται ένας όγκος διαλύματος Α με δύο όγκους διαλύματος Β.

Ο δείκτης αυτός είναι ιώδης σε όξινο διάλυμα, γκρίζος σε ουδέτερο και πράσινος σε αλκαλικό. Χρησιμοποιούνται 0,5 ml (10 σταγόνες) του διαλύματος αυτού του δείκτη.

4.10.2. Διάλυμα δείκτη ερυθρού του μεθυλίου.

Διαλύονται 0,1 g ερυθρού του μεθυλίου σε 50 ml αιθανόλης 95°, συμπληρώνονται με νερό 100 ml και εάν είναι αναγκαίο διηθούνται. Ο δείκτης αυτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί (4 έως 5 σταγόνες) αντί του προηγουμένου.

4.11. Αιθανόλη 95-96°.

4.12. Νιτρικό νάτριο για ανάλυση.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

Βλ. μέθοδο 2.1.

5.1. Συσκευή αποστάξεως που αποτελείται από φιάλη κατάλληλη χωρητικότητας, με στρογγυλό πυθμένα, συνδεδεμένη με ψυκτήρα μέσω σφαίρας αποστάξεως με διάταξη τεθλασμένης διόδου για να αποφευχθεί να παρασυρθεί το υγρό και εφοδιασμένη, επί πλέον στη φιάλη συλλογής του αποστάγματος με πλυντρίδα νερού για την παρεμπόδιση ενδεχομένων απωλειών αμμωνίας. Ο εγκεκριμένος τύπος συσκευής για τον προσδιορισμό αυτό εικονίζεται με όλα τα χαρακτηριστικά κατασκευής στη συνημμένη εικόνα 5.

5.2. Σιφώνια ακριβείας 10, 20, 25, 10 και 200 ml.

5.3. Ογκομετρική φιάλη 500 ml.

5.4. Περιστροφικός αναδευτήρας ρυθμισμένος στις 35 έως 40 στροφές ανά λεπτό.

6. ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Βλ. μέθοδο 1.

7. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

7.1. Ετοιμασία του διαλύματος για ανάλυση

Βλέπε μέθοδο 2.1.

7.2. Ανάλυση του διαλύματος.

Η ποσότητα του νιτρικού αζώτου που υπάρχει στην κατάλληλη ποσότητα που ελήφθη για ανάλυση δεν πρέπει να υπερβαίνει τη μεγίστη ποσότητα που προκύπτει από τον πίνακα 1. Ανάλογα με την επιλεγείσα περίπτωση, φέρεται στη φιάλη όπου συλλέγεται το απόσταγμα, η ακριβώς μετρηθείσα ποσότητα τιτλοδοτημένου διαλύματος θειϊκού οξέος που υποδεικνύεται στον πίνακα της μεθόδου 2.1. Προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα διαλύματος του επιλεγέντος δείκτη (4.10.1 ή 4.10.2) και ενδεχομένως, νερό για τη λήψη όγκου τουλάχιστο 50 ml. Η άκρη της προεκτάσεως που είναι προσαρμοσμένη στην έξοδο του ψυκτήρα πρέπει να είναι κάτω από την επιφάνεια του διαλύματος. Η πλυντρίδα γεμίζεται με απεσταγμένο νερό.

Με τη βοήθεια σιφωνίου ακριβείας, λαμβάνεται μία από τις κατάλληλες ποσότητες που υποδεικνύονται στον πίνακα της μεθόδου 2.1. Φέρεται στη φιάλη αποστάξεως της συσκευής.

Στη φιάλη αποστάξεως προστίθεται νερό για να ληφθεί όγκος 250 - 300 ml 5ml αιθανόλης (4.11) και 4 g κράματος DEVARDA (4.8) (βλέπε σημείωση 2).

Αφού ληφθούν οι απαραίτητες προφυλάξεις για την αποφυγή κάθε απωλείας αμμωνίας, προστίθενται στη φιάλη 30 ml περίπου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου 30% (4.9) και ενδεχομένως στην περίπτωση όξινης διαλυτοποιήσεως του δείγματος, μια συμπληρωματική ποσότητα επαρκής για την εξουδετέρωση της ποσότητας του υδροχλωρικού οξέος (4.1) που υπάρχει στην κατάλληλη ποσότητα που ελήφθη για ανάλυση. Η φιάλη αποστάξεως συναρμόζεται στη συσκευή και διασφαλίζεται η στεγανότητα των συναρμογών. Η φιάλη αναδεύεται με προσοχή για να αναμειχθεί το περιεχόμενο.

Θερμαίνεται με ήπια φωτιά ούτως ώστε η έκλυση υδρογόνου να ελαττωθεί αισθητά σε μισή ώρα περίπου και το υγρό να αρχίσει να βράζει. Αυξάνεται η φλόγα ώστε να αποσταχθούν τουλάχιστον 200 ml υγρού σε τριάντα λεπτά περίπου (η απόσταξη να μην υπερβεί τα σαράντα πέντε λεπτά).

Αφού τελειώσει η απόσταξη, αποσυναρμολογείται η φιάλη συλλογής του αποστάγματος από τη συσκευή, πλένεται προσεκτικά η προέκταση και η πλυντρίδα αφήνοντας να ρέει το υγρό στη φιάλη ογκομετρήσεως. Ογκομετρείται κατόπιν η περίσσεια του οξέος σύμφωνα με τη μέθοδο. 2.1.

Σημείωση 2

Σε περίπτωση παρουσίας αλάτων ασβεστίου, όπως το νιτρικό ασβέστιο και το εναμμώνιο νιτρικό ασβέστιο, χρειάζεται να προστεθούν, πριν την απόσταξη, για κάθε γραμμάριο λιπάσματος που υπάρχει στην κατάλληλη ποσότητα, 0,700 g μονόξινου φωσφορικού νατρίου (Na_2HPO_4 $2H_2O$) για την παρεμπόδιση σχηματισμού $Ca(OH)_2$.

7.3. Τυφλό πείραμα

Πραγματοποιείται τυφλό πείραμα υπό τις ίδιες συνθήκες και λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό του τελικού αποτελέσματος.

7.4. Δοκιμή ελέγχου

Πριν την ανάλυση ελέγχεται η καλή λειτουργία της συσκευής και η σωστή εφαρμογή της τεχνικής χρησιμοποιώντας μία κατάλληλη ποσότητα ενός πρόσφατα παρασκευασθέντος διαλύματος νιτρικού νατρίου (4.12) περιέχοντος, ανάλογα με την επιλεγείσα περίπτωση, 0,050 έως 0,150 g αζώτου υπό μορφή νιτρικών.

8. ΕΚΦΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Βλ. μέθοδο 2.2.1.

Επεξήγηση της εικόνας 5

α) Σφαιρική μακρύλαιμη και πλατύστομη φιάλη 1000 ml (750 ml), με στρογγυλό πυθμένα.

β) Σωλήνας τροφοδοτήσεως με σφαίρα ασφαλείας και σφαιρικό σύνδεσμο «18» στην έξοδο.

γ) Κεκαμένος σωλήνας με σφαιρικό σύνδεσμο «18» στην είσοδο και με άκρο κομμένο λοξά προς τον κύριο άξονα στην έξοδο (αντί του σφαιρικού συνδέσμου, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύνδεση του σωλήνα με τον ψυκτήρα κατάλληλο ρακόρ από καουτσούκ).

δ) Ψυκτήρας με σφαίρες (έξι) που ενώνεται στην έξοδο, μέσως ενός ρακόρ από καουτσούκ, με μία προέκταση από γυαλί που στηρίζεται πάνω σε πώμα το οποίο συγκρατεί επίσης και μία πλυντρίδα.

ε) Κωνική φιάλη 750 ml στην οποία συλλέγεται το απόσταγμα.

στ) Πλυντρίδα με νερό για την παρεμπόδιση των απωλειών αμμωνίας.

Ο εξοπλισμός πρέπει να κατασκευάζεται από γυαλί που να μην εκχωρεί αλκαλικές ουσίες στο απόσταγμα υπό τις συνθήκες λειτουργίας.

Μέθοδος 2.3

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ
ΟΛΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

Μέθοδος 2.3.1

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ
ΣΤΟ ΑΣΒΕΣΤΟΚΥΑΝΑΜΙΔΙΟ
ΠΟΥ ΕΙΝΑΙ ΑΠΗΛΛΑΓΜΕΝΟ ΑΠΟ ΝΙΤΡΙΚΑ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει ως αντικείμενο τον καθορισμό μεθόδου προσδιορισμού του ολικού αζώτου στο απηλλαγμένο από νιτρικά ασβεστοκυαναμίδιο.

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα μέθοδος εφαρμόζεται αποκλειστικά στο απηλλαγμένο νιτρικών ασβεστοκυαναμίδιο.

3. ΑΡΧΗ

Μετά την εφαρμογή της μεθόδου Kjeldahl για μετατροπή του αζώτου σε αμμωνιακό άζωτο, το σχηματιζόμενο αμμωνιακό άζωτο ελευθερώνεται προς αμμωνία με την επίδραση υδροξειδίου του νατρίου, συλλέγεται και προσδιορίζεται σε τιτλοδοτημένο διάλυμα θειϊκού οξέος.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Απεσταγμένο ή απιονισμένο νερό, απηλλαγμένο διοξειδίου του άνθρακος και κάθε αζωτούχου ενώσεως.

4.1. Αραιό θειϊκό οξύ (d = 1,54) (1+1) κατ' όγκο.

4.2. Θειϊκό κάλιο για ανάλυση.

4.3. Καταλύτης. Οξείδιο του χαλκού (CuO): 0,3 έως 0,4 g για κάθε προσδιορισμό ή ισοδύναμη ποσότητα θειϊκού χαλκού με πέντε μόρια νερού ($CuSO_4.5H_2O$) δηλ. 0,95 έως 1,25 g κατά προσδιορισμό.

4.4. Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου απηλλαγμένο αμμωνιακών ιόντων, περιεκτικότητας 30% περίπου σε NaOH (d = 1,33).

4.5. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειϊκού οξέος: 0,1N
4.6. Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου απηλλαγμένο 0,1N
} για την περίπτωση α). (μέθοδος 2.1)

4.7. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειϊκού οξέος: 0,2 N
4.8. Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου απηλλαγμένο ανθρακικών: 0,2 N
} για την περίπτωση β) (βλέπε σημείωση 2, μέθοδο 2.1)

4.9. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειϊκού οξέος: 0,5N
4.10. Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου απηλλαγμένο ανθρακικών: 0,5 N
} για την περίπτωση γ) (βλέπε σημείωση 2, μέθοδο 2.1)

4.11. Διαλύματα δείκτη

4.11.1. Μικτός δείκτης.

Διάλυμα Α: Διαλύεται 1 g ερυθρού του μεθυλίου σε 37 ml διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου 0,1 N και φέρεται μέχρις όγκου 1 στο νερό.

Διάλυμα Β: Διαλύεται 1 g κυανού του μεθυλενίου σε νερό και συμπληρούται με νερό μέχρις 1 l.

Αναμιγνύεται ένας όγκος διαλύματος Α με δύο όγκους διαλύματος Β.

Ο δείκτης αυτός είναι ιώδης σε όξινο διάλυμα, γκρίζος σε ουδέτερο και πράσινος σε αλκαλικό. Χρησιμοποιούνται 0,5 ml (10 σταγόνες) του διαλύματος αυτού του δείκτη.

4.11.2. Διάλυμα δείκτη ερυθρού του μεθυλίου.

Διαλύονται 0,1 g ερυθρού του μεθυλίου σε 50 ml αιθανόλης 95°, συμπληρώνονται μέχρις 100 ml με νερό και διηθούνται εάν είναι αναγκαίο. Ο δείκτης αυτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί (4 έως 5 σταγόνες) αντί του προηγουμένου.

4.12. Κόκκοι ελαφρόπετρας, πλυμένοι με υδροχλωρικό οξύ και πυρωμένοι.

4.13. Θειοκυανιούχο κάλιο για ανάλυση.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Συσκευή αποστάξεως, βλέπε μέθοδο 2.1.

5.2. Μακρύλαιμη σφαιρική φιάλη Kjeldahl κατάλληλης χωρητικότητας.

5.3. Σιφώνια ακριβείας 50, 100 και 200 ml.

5.4. Ογκομετρική φιάλη 500 ml.

6. ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Βλ. μέθοδο 1.

7. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

7.1. Ετοιμασία του διαλύματος για ανάλυση

Ζυγίζεται με προσέγγιση 0,001 g δοκίμιο 1 g και εισάγεται στη φιάλη Kjeldahl. Προστίθενται 50 ml αραιού θειϊκού οξέος (4.1) 10 έως 15 g θειϊκού καλίου (4.2) και ένας από τους καταλύτες (4.3). Θερμαίνεται ήπια για να εκδιωχθεί το νερό, διατηρείται σε μέτριο βρασμό επί δύο ώρες, αφήνεται να ψυχθεί και αραιώνεται με 100 έως 150 ml νερού. Αφήνεται να ψυχθεί εκ νέου, μεταγγίζεται ποσοτικά το εναιώρημα στην ογκομετρική φιάλη των 250 ml νερού, συμπληρώνεται μέχρις τη χαραγή με νερό, αναδεύεται και διηθείται επί ξηρού ηθμού σε ξηρό αποδοχέα.

7.2. Ανάλυση του διαλύματος.

Λαμβάνεται, με τη βοήθεια σιφωνίου ακριβείας, ανάλογα με την επιλεγείσα περίπτωση (βλέπε μέθοδο 2.1), κατάλληλη ποσότητα 50, 100 ή 200 ml από το διάλυμα που ελήφθη, και αποστάζεται σύμφωνα με τον τρόπο εργασίας που περιγράφεται στη μέθοδο 2.1, λαμβάνοντας φροντίδα να προστεθεί στη φιάλη αποστάξεως επαρκής ποσότητα διαλύματος NaOH (4.4) ούτως ώστε να βρίσκεται σε ισχυρή περίσσεια.

7.3. Τυφλό πείραμα

Εκτελείται τυφλό πείραμα υπό τις ίδιες συνθήκες και λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό του τελικού αποτελέσματος.

7.4. Δοκιμή ελέγχου

Πριν από τις αναλύσεις, ελέγχεται η καλή λειτουργία της συσκευής και η σωστή εφαρμογή της τεχνικής, χρησιμοποιώντας κατάλληλη ποσότητα τιτλοδοτημένου διαλύματος θειοκυανιούχου καλίου για ανάλυση (4.13), που να αντιστοιχεί πάνω - κάτω στη συγκέντρωση του αζώτου στο δείγμα.

8. ΕΚΦΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Το αποτέλεσμα εκφράζεται σε άζωτο (N) επί τοις εκατό που περιέχεται στο λίπασμα όπως γίνεται δεκτό για ανάλυση.

Περίπτωση α): $\%N = (50 - A) \times 0,7$.
Περίπτωση β): $\%N = (50 - A) \times 0,7$.
Περίπτωση γ): $\%N = (35 - A) \times 0,875$.

Μέθοδος 2.3.2

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ
ΣΤΟ ΝΙΤΡΩΜΕΝΟ ΑΣΒΕΣΤΟΚΥΑΝΑΜΙΔΙΟ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει ως αντικείμενο τον καθορισμό μεθόδου προσδιορισμού του ολικού αζώτου στο νιτρωμένο ασβεστοκυαναμίδιο.

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα μέθοδος εφαρμόζεται στο ασβεστοκυαναμίδιο που περιέχει νιτρικά.

3. ΑΡΧΗ

Η απ' ευθείας προσβολή κατά Kjeldahl δεν μπορεί να εφαρμοσθεί στο ασβεστοκυαναμίδιο που περιέχει νιτρικά. Για το λόγο αυτό, το άζωτο ανάγεται σε αμμωνιακό άζωτο με τη βοήθεια μεταλλικού σιδήρου και χλωριούχου κασσιτέρου πριν την εφαρμογή της μεθόδου Kjeldahl.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Απεσταγμένο ή απιονισμένο νερό, απηλλαγμένο διοξειδίου του άνθρακα και από οποιαδήποτε αζωτούχο ένωση.

4.1. Θειϊκό οξύ (d = 1,84).

4.2. Σκόνη σιδήρου, ανηγμένου με υδρογόνο, για ανάλυση.

4.3. Θειϊκό κάλιο για ανάλυση, κονιοποιημένο καλά.

4.4. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειϊκού οξέος: 0,1N 4.5. Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου απηλλαγμένο 0,1N	για την περίπτωση α). (μέθοδος 2.1)
4.6. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειϊκού οξέος: 0,2 N 4.7. Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου απηλλαγμένο ανθρακικών: 0,2 N	για την περίπτωση β) (βλ. σημείωση 2, μέθοδος 2.1)
4.8. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειϊκού οξέος: 0,5N 4.9. Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου απηλλαγμένο ανθρακικών: 0,5 N	για την περίπτωση γ) (βλ. σημείωση 2, μέθοδος 2.1)

4.10. Διάλυμα δείκτη.

4.10.1. Μικτός δείκτης.

Διάλυμα Α: Διαλύονται 1 g ερυθρού του μεθυλίου σε 37 ml διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου 0,1 N και φέρεται μέχρις όγκου 1 l στο νερό.

Διάλυμα Β: Διαλύεται 1 g κυανού του μεθυλενίου σε νερό και συμπληρούται με νερό μέχρις 1 l.

Αναμειγνύεται ένας όγκος διαλύματος Α με δύο όγκους διαλύματος Β.

Ο δείκτης αυτός είναι ιώδης σε όξινο διάλυμα, γκρίζος σε ουδέτερο και πράσινος σε αλκαλικό. Χρησιμοποιούνται 0,5 ml (10 σταγόνες) του διαλύματος αυτού του δείκτη.

4.10.2. Δείκτης με ερυθρό του μεθυλίου.

Διαλύονται 0,1 g ερυθρού του μεθυλίου σε 50 ml αιθανόλης 95%, συμπληρώνονται μέχρις 100 ml με νερό και εάν είναι αναγκαίο διηθούνται. Ο δείκτης αυτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί (4 έως 5 σταγόνες) αντί του προηγουμένου.

4.11. Διάλυμα χλωριούχου κασσιτέρου.

Διαλύονται 120 g $SnCl_2.2H_2O$ για ανάλυση σε 400 ml καθαρού πυκνού υδροχλωρικού οξέος (d=1,18) και φέρεται μέχρις όγκου 1 l με νερό. Το διάλυμα πρέπει να είναι τελείως διαυγές και να παρασκευάζεται αμέσως πριν χρησιμοποιηθεί. Είναι απαραίτητο να ελέγχεται η αναγωγική ισχύς του χλωριούχου κασσιτέρου.

Σημείωση

Διαλύονται 0,5 g $SnCl_2.2H_2O$ σε 2 ml καθαρού πυκνού υδροχλωρικού οξέος (d=1,18) και συμπληρώνονται μέχρι τα 50 ml με νερό. Προστίθενται στη συνέχεια 5 g άλατος του Seignette για ανάλυση (μικτό τρυγικό άλας νατρίου και καλίου) και κατόπιν επαρκής ποσότητα οξίνου ανθρακικού νατρίου για ανάλυση για να είναι το διάλυμα αλκαλικό σε χάρτη ηλιοτροπίου.

Τιτλοδοτείται με διάλυμα ιωδίου 0,1 N παρουσία διαλύματος αμύλου ως δείκτη.

Ένα ml διαλύματος ιωδίου 0,1 N αντιστοιχεί σε 0,01128 g $SnCl_2.2H_2O$.

Τουλάχιστον 80% του κασσιτέρου που υπάρχει συνολικά στο διάλυμα πρέπει να βρίσκεται σε δισθενή μορφή. Για την τιτλοδότηση, πρέπει λοιπόν να χρησιμοποιηθούν τουλάχιστον 35 ml διαλύματος ιωδίου 0,1N.

4.12. Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου περιεκτικότητος 30% περίπου σε NaOH (d=1,33), απηλλαγμένο αμμωνιακών.

4.13. Πρότυπο αμμωνιοτρινικό διάλυμα.

Ζυγίζονται 2,5 g νιτρικού καλίου για ανάλυση και 10,16 g θειϊκού αμμωνίου για ανάλυση και φέρονται σε ογκομετρική φιάλη ακριβείας 250 ml. Διαλύονται με νερό και συμπληρώνονται μέχρι τη χαραγή. Ένα ml του διαλύματος αυτού περιέχει 0,01 g αζώτου.

4.14. Κόκκοι ελαφρόπετρας, πλυμένοι με υδροχλωρικό οξύ και πυρωμένοι.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

Βλ. μέθοδο 2.3.1.

6. ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Βλ. μέθοδο 1.

7. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

7.1. Ετοιμασία του διαλύματος

Ζυγίζεται με ακρίβεια 0,001 g δοκίμιο 1 g και εισάγεται στη φιάλη Kjeldahl. Προστίθενται 0,5 g σκόνης σιδήρου (4.2) και 50 ml διαλύματος χλωριούχου κασσιτέρου (4.11), αναδεύεται και αφήνεται να ηρεμήσει επί μισή ώρα. Κατά τη διάρκεια της περιόδου ηρεμίας, αναδεύεται εκ νέου μετά δέκα και είκοσι λεπτά. Προστίθενται κατόπιν 10 g θειϊκού καλίου (4.3) και 30 ml θειϊκού οξέος (4.1). Φέρεται σε βρασμό και η προσβολή συνεχίζεται επί μία ώρα μετά την εμφάνιση λευκών καπνών. Αφήνεται να ψυχθεί και αραιώνεται με 100 - 150 ml νερού. Το εναιώρημα μεταγγίζεται ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη 250 ml, ξαναψύχεται, συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με νερό, αναδεύεται και διηθείται επί ξηρού επιπέδου φίλτρου μέσα σε ξηρό υποδοχέα. Αντί να μεταγγισθεί στη συνέχεια το εναιώρημα για να εφαρμοσθούν οι περιπτώσεις α), β) ή γ) που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο 2.1, μπορεί επίσης το αμμωνιακό άζωτο του διαλύματος αυτού να αποσταχθεί κατ' ευθείαν, αφού προηγουμένως προστεθεί ισχυρή περίσσεια υδροξειδίου του νατρίου (4.12).

7.2. Ανάλυση του διαλύματος.

Λαμβάνεται, με τη βοήθεια σιφωνίου ακριβείας, ανάλογα με την περίπτωση α), β) ή γ) που χρησιμοποιείται στη μέθοδο 2.1, κατάλληλη ποσότητα 50, 100 ή 200 ml του διαλύματος που ελήφθη. Το διάλυμα αποστάζεται σύμφωνα με τον τρόπο εργασίας της μεθόδου 2.1, λαμβάνοντας φροντίδα να προστεθεί στη φιάλη αποστάξεως ικανή περίσσεια διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου (4.12).

7.3. Τυφλό πείραμα

Εκτελείται τυφλό πείραμα υπό τις ίδιες συνθήκες και λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό του τελικού αποτελέσματος.

7.4. Δοκιμή ελέγχου

Πριν από την ανάλυση, ελέγχεται η καλή λειτουργία της συσκευής και η σωστή εφαρμογή της τεχνικής με το πρότυπο διάλυμα που περιέχει ποσότητες αμμωνιακού και νιτρικού αζώτου, παρόμοιες με εκείνες του κυαναμιδικού και νιτρικού αζώτου που περιέχονται στο νιτρωμένο ασβεστοκυαναμίδιο.

Για το σκοπό αυτό, φέρονται στη φιάλη Kjeldahl, 20 ml του προτύπου διαλύματος (4.13).

Πραγματοποιείται η ανάλυση σύμφωνα με την τεχνική των σημείων 7.1 και 7.2.

8. ΕΚΦΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Το αποτέλεσμα της αναλύσεως πρέπει να εκφράζεται σε ολικό άζωτο (N) επί τοις εκατόν που υπάρχει στο λίπασμα όπως αυτό γίνεται δεκτό για ανάλυση.

Περίπτωση α): %N = (50–A) × 0,7.

Περίπτωση β): %N = (50–A) × 0,7.

Περίπτωση γ): %N = (35–A) × 0,875.

Μέθοδος 2.3.3

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΣΤΗΝ ΟΥΡΙΑ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει ως αντικείμενο τον καθορισμό μεθόδου προσδιορισμού του ολικού αζώτου στην ουρία.

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα μέθοδος εφαρμόζεται στο λίπασμα ουρία, που είναι απηλλαγμένο νιτρικών.

3. ΑΡΧΗ

Με βρασμό παρουσία θειϊκού οξέος, η ουρία μετασχηματίζεται ποσοτικά σε αμμωνιακό άζωτο. Μετατίθεται η ισορροπία προς αμμωνία σε αλκαλικό διάλυμα και συλλέγεται σε τιτλοδοτημένο διάλυμα θειϊκού οξέος που είναι σε περίσσεια. Η περίσσεια του οξέος προσδιορίζεται με τιτλοδοτημένο αλκαλικό διάλυμα.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Απεσταγμένο ή απιονισμένο νερό, απηλλαγμένο διοξειδίου του άνθρακα και κάθε αζωτούχου ένωση.

4.1. Πυκνό θειϊκό οξύ (d = 1,84).

4.2. Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, απηλλαγμένο αμμωνίας, περιεκτικότητος 30% περίπου σε NaOH (d=1,33).

4.3. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειϊκού οξέος: 0,1N
4.4. Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου απηλλαγμένο ανθρακικών: 0,1N
} για την περίπτωση α) (μέθοδος 2.1).

4.5. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειϊκού οξέος: 0,2 N
4.6. Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου απηλλαγμένο ανθρακικών: 0,2 N
} για την περίπτωση β) (βλ. σημείωση 2, μέθοδος 2.1).

4.7. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειϊκού οξέος: 0,5N
4.8. Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου χπηλλαγμένο ανθρακικών: 0,5 N
} για την περίπτωση γ) (βλ. σημείωση 2, μέθοδος 2.1).

4.9. Διάλυμα δείκτη.

4.9.1. Μικτός δείκτης

Διάλυμα Α: Διαλύεται 1g ερυθρού του μεθυλίου σε 37 ml διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου 0,1 N και συμπληρώνεται μέχρις 1 με νερό.

Διάλυμα Β: Διαλύεται 1g κυανού του μεθυλενίου σε νερό και συμπληρώνεται μέχρις 1.

Αναμιγνύεται ένας όγκος διαλύματος Α με δύο όγκους διαλύματος Β.

Ο δείκτης αυτός είναι ιώδης σε όξινο διάλυμα, γκρίζος σε ουδέτερο και πράσινος σε αλκαλικό. Χρησιμοποιούνται 0,5ml (10 σταγόνες) του διαλύματος αυτού.

4.9.2. Διάλυμα δείκτη ερυθρού του μεθυλίου.

Διαλύονται 0,1g ερυθρού του μεθυλίου σε 50 ml αιθανόλης 95%, συμπληρώνεται μέχρις 100 ml με νερό και εάν χρειάζεται διηθείται. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν 4 έως 5 σταγόνες του δείκτη αυτού αντί του προηγουμένου.

4.10. Κόκκοι ελαφρόπετρας, πλυμένοι με υδροχλωρικό οξύ και πυρωμένοι.

4.11. Ουρία για ανάλυση.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Συσκευή αποστάξεως, βλέπε μέθοδο 2.1.

5.2. Ογκομετρική φιάλη 500 ml.

5.3. Σιφώνια ακριβείας 25, 50 και 100 ml.

6. ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Βλ. μέθοδο 1.

7. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

7.1. Ετοιμασία του διαλύματος.

Ζυγίζονται, με προσέγγιση 0,001 g, 2,5 g δείγματος. Το δοκίμιο αυτό εισάγεται σε φιάλη Kjeldahl 300 ml και προστίθενται 20 ml νερό. Προστίθενται κατόπιν, υπό ανάδευση, 20 ml πυκνού θειϊκού οξέος (4.1) και μερικά τεμάχια γυαλιού για τη ρύθμιση του βρασμού. Εισάγεται, στο λαιμό της φιάλης, ένα γυάλινο χωνί με επιμηκυμένο στέλεχος για να αποφευχθούν ενδεχόμενες εκτινάξεις και θερμαίνονται, κατ' αρχήν με μικρή φλόγα, κατόπιν ισχυρότερα, μέχρις εκλύσεως λευκών ατμών (τριάντα με σαράντα λεπτά).

Μετά από ψύξη, αραιώνεται με 100 εώς 150 ml νερού. Μεταγγίζεται ποσοτικά το υγρό σε ογκομετρική φιάλη 500 ml, αφήνοντας το ενδεχομένως αδιάλυτο προϊόν. Αφήνεται να ψυχθεί μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όγκος συμπληρώνεται με νερό, αναδύεται και αν χρειάζεται διηθείται σε ξηρό υποδοχέα.

7.2. Ανάλυση του διαλύματος.

Λαμβάνεται, με τη βοήθεια σιφωνίου ακριβείας, ανάλογα με την περίπτωση (βλ. μέθοδο 2.1), κατάλληλη ποσότητα 25, 50 ή 100 ml διαλύματος και αποστάζεται σύμφωνα με τον τρόπο εργασίας που περιγράφεται στη μέθοδο 2.1, λαμβάνοντας φορντίδα να προστεθεί στη φιάλη χποστάξεως επαρκής ποσότητα διαλύματος NaOH (4.2) για να διασφαλισθεί η ύπαρξη ικανής περισσείας.

7.3. Τυφλό πείραμα

Εκτελείται τυφλό υπό τις ίδιες συνθήκες και λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό του τελικού αποτελέσματος.

7.4. Δοκιμή ελέγχου

Πριν από την ανάλυση, ελέγχεται η καλή λειτουργία της συσκευής και η σωστή εφαρμογή της τεχνικής, χρησιμοποιώντας κατάλληλη ποσότητα προσφάτως παρασκευασθέντος διαλύματος ουρίας για ανάλυση (4.11).

8. ΕΚΦΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Το αποτέλεσμα της αναλύσεως εκφράζεται σε άζωτο (N) επί τοις εκατόν που περιέχεται στο λίπασμα όπως έγινε δεκτό για ανάλυση.

Περίπτωση α): %N = (50–A) × 1,12.

Περίπτωση β): %N = (50–A) × 1,12.

Περίπτωση γ): %N = (35–A) × 1,40.

Μέθοδος 2.4

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΚΥΑΝΑΜΙΔΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει ως αντικείμενο τον καθορισμό μεθόδου προσδιορισμού του κυαναμιδικού αζώτου.

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα μέθοδος μπορεί να εφαρμοσθεί στο ασβεστοκυαναμίδιο και στο νιτρωμένο ασβεστοκυαναμίδιο

3. ΑΡΧΗ

Το κυαναμιδικό άζωτο καθιζάνει υπό μορφή ενώσεως με άργυρο και προσδιορίζεται στο ίζημα κατά τη μέθοδο Kjeldahl.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Απεσταγμένο ή απιονισμένο νερό, απηλλαγμένο διοξειδίου του άνθρακα και οποιασδήποτε αζωτούχου ενώσεως.

4.1. Παγόμορφο οξικό οξύ.

4.2. Υδροξείδιο του αμμωνίου περιεκτικότητος 10% κ.β. σε αμμωνία (d=0,96).

4.3. Αμμωνιακό διάλυμα αργύρου κατά Tollens.

Αναμιγνύονται 500 ml υδατικού διαλύματος νιτρικού αργύρου ($AgNO_3$) 10% με 500 ml υδατικού διαλύματος αμμωνίας 10% (4.2).

Το διάλυμα πρέπει να μην εκτίθεται χωρίς λόγο στο φως, να μη θερμαίνεται χωρίς να είναι ανάγκη και να διατηρείται όσο το δυνατό προφυλαγμένο από τον αέρα. Το διάλυμα διατηρείται συνήθως για χρόνια. Όσο το διάλυμα παρεμένει διαυγές, το αντιδραστήριο είναι καλής ποιότητος.

4.4. Πυκνό θειϊκό οξύ (d=1,84).

4.5. Θειϊκό κάλιο για ανάλυση.

4.6. Καταλύτης. Οξείδιο του χαλκού (GuO), 0,3 έως 0,4 g κατά προσδιορισμό, ή ισοδύναμη ποσότητα πενταϋδρίτη θειϊκού χαλκού ($GuSO_4.5H_2O$) δηλ. 0,95 έως 1,25 g κατά προσδιορισμό.

4.7. Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου απηλλαγμένο αμμωνιακών, περιεκτικότητος 30% περίπου σε NaOH (d=1,33).

4.8. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειϊκού οξέος: 0,1 N.

4.9. Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου: 0,1 N.

4.10. Διάλυμα δείκτη.

4.10.1. Μικτός δείκτης

Διάλυμα Α: Διαλύεται 1g ερυθρού του μεθυλίου σε 37 ml διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου 0,1 N και συμπληρώνεται μέχρις 1 l με νερό.

Διάλυμα Β: Διαλύεται 1g κυανού του μεθυλενίου σε νερό και συμπληρώνεται μέχρις 1.

Αναμιγνύεται ένας όγκος διαλύματος Α με δύο όγκους διαλύματος Β.

Ο δείκτης αυτός είναι ιώδης σε όξινο διάλυμα, γκρίζος σε ουδέτερο και πράσινος σε αλκαλικό. Χρησιμοποιούνται 0,5ml (10 σταγόνες) του διαλύματος αυτού.

4.10.2. Διάλυμα δείκτη ερυθρού του μεθυλίου.

Διαλύονται 0,1g ερυθρού του μεθυλίου σε 50 ml αιθανόλης 95%, συμπληρώνονται μέχρις 100 ml με νερό και εάν χρειάζεται διηθούνται. Ο δείκτης αυτός (4 έως 5 σταγόνες) μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντί του προηγουμένου.

4.11. Κόκκοι ελαφρόπετρας, πλυμένοι με υδροχλωρικό οξύ και πυρωμένοι.

4.12. Θειοκυανιούχο κάλιο για ανάλυση.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Συσκευή αποστάξεως, βλέπε μέθοδο 2.1.

5.2. Ογκομετρική φιάλη 500 ml. (παράδειγμα: φιάλη Stohmann).

5.3. Φιάλη προσβολής Kjeldahl κατάλληλης χωρητικότητας, με μακρύ λαιμό (300 ή 500 ml).

5.4.Σιφώνια ακριβείας 50 ml.

5.5. Περιστροφικός αναδευτήρας ρυθμισμένος στις 35 έως 40 στροφές ανά λεπτό.

6. ΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Βλέπε μέθοδο 1.

7. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

7.1. Μέτρα ασφαλείας.

Κατά τη χρησιμοποίηση οποιουδήποτε αμμωνιακού διαλύματος αργύρου, επιβάλλεται αυστηρά να φορούνται γυαλιά ασφαλείας. Μόλις σχηματισθεί μιά λεπτή μεμβράνη στην επιφάνεια του υγρού μπορεί να γίνει μετά από ανάδευση έκρηξη και επιβάλλεται η μεγαλύτερη δυνατή επιφυλακτικότητα.

7.2. Ετοιμασιά του διαλύματος για ανάλυση

Ζυγίζονται, με προσέγγιση 0,001 g, 2,5 g και φέρονται σε μικρό γυάλινο γουδί. Λειοτριβείται τρεις φορές με νερό και μετά από κάθε λειοτρίβηση το υπερκείμενο υγρό μεταγγίζεται σε ογκομετρική φιάλη 500 μλ. Το ιγδίο, ο ύπερος και το χωνί εκπλύνονται με την βοήθεια υδροβολέα κατά τρόπο ώστε όλο το υλικό να μεταφερθεί ποσοτικά στην ογκομετρική φιάλη. Στη φιάλη προστίθεται νερό για να ληφθεί όγκος περίπου 400 ml και 15 ml παγομόρφου οξικού οξέος (4.1). Αναδύεται με περιστρόφικό αναδευτήρα (5.5) επί δύο ώρες με 30–40 στροφές ανά λεπτό.

Φέρεται με νερό μέχρις όγκου 500 ml ομογενοποιείται και διηθείται με ξηρό φίλτρο, σε ξηρό υποδοχέα.

Η ανάλυση πρέπει να ακολουθεί όσο το δυνατό γρηγορότερα.

7.2. Ανάλυση του διαλύματος.

Λαμβάνονται, με τη βοήθεια σιφωνίου ακριβείας, 50 ml του διηθήματος και φέρονται σε ποτήρι ζέσεως 250 ml.

Ρυθμίζεται το pH του διαλύματος λίγο πάνω από το 7 με προσθήκη αμμωνιακού διαλύματος (4.2) και στη συνέχεια προστίθενται υπό ανάδευση 30 ml ζεστού αμμωνιακού διαλύματος νιτρικού αργύρου (4.3) για την καταβύθιση της κίτρινης με άργυρο ενώσεως του κυαναμιδίου.

Αφήνεται σε ηρεμία μέχρι την επομένη. Διηθείται και το ίζημα πλένεται με κρύο νερό μέχρις ότου απαλλαγεί τελείως από τα ιόντα αμμωνίου.

Το διήθημα και το ίζημα υγρά ακόμη, φέρονται στη φιάλη Kjeldahl, προστίθενται 10 ως 15 g θειϊκού καλίου (4.5), καταλύτης (4.6) στην προβλεπόμενη ποσότητα και στη συνέχεια 50 ml νερού και 25 ml πυκνού θειϊκού οξέος (4.4).

Η φιάλη θερμαίνεται αργά αναδεύοντας ελαφρά μέχρις ότου το περιεχόμενο αρχίσει να βράζει. Αυξάνεται η θέρμανση και ο βρασμός συνεχίζεται μέχρις ότου το περιεχόμενο της φιάλης αποχρωμάτισθεί ή γίνει ελαφρώς πράσινο.

Ο βρασμός παρατείνεται επί μία ώρα και αφήνεται να ψυχθεί.

Το υγρό της φιάλης προσβολής μεταγγίζεται ποσοτικά στη φιάλη αποστάξεως, προστίθενται μερικοί κόκκοι ελαφρόπετρας (4.11), αραιώνεται με νερό για να ληφθεί ο συνολικός όγκος περίπου 350 ml. Αναμιγνύεται και ψύχεται.

Το αμμωνιακό διάλυμα αποστάζεται σύμφωνα με τη μέθοδο 2.1, περίπτωση α) λαμβάνοντας φροντίδα να προστεθεί στη φιάλη αποστάξεως επαρκής ποσότητα διαλύματος καυστικού νατρίου (NaOH) (4.7) για να διασφαλισθεί η ύπαρξη ικανής περίσσειας.

7.4. Τυφλό πείραμα

Εκτελείται τυφλό υπό τις ίδιες συνθήκες και λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό του τελικού αποτελέσματος.

7.5. Δοκιμή ελέγχου

Πριν από τις αναλύσεις, ελέγχεται η καλή λειτουργία της συσκευής και η σωστή εφαρμογή της τεχνικής, χρησιμοποιώντας κατάλληλη ποσότητα τιτλοδοτημένου διαλύματος θειοκυανιούχου καλίου (4.12) που να αντιστοιχεί σε 0,05 g αζώτου.

8. ΕΚΦΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Το αποτέλεσμα εκφράζεται σε κυαναμιδικό άζωτο επί τοις εκατό, περιεχόμενο στο λίπασμα όπως αυτό έχει γίνει δεκτό για ανάλυση:

$\% N = (50-A) \times 0,56$.

Μέθοδος 2.5

ΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΟΥΡΙΑΣ ΣΤΗΝ ΟΥΡΙΑ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει ως αντικείμενο τον καθορισμό, στην περίπτωση της αναλύσεως των λιπασμάτων, μεθόδου φωτομετρικού προσδιορισμού της διουρίας στην ουρία.

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα εφαρμόζεται αποκλειστικά στην ουρία.

3. ΑΡΧΗ

Σε αλκαλικό περιβάλλον, παρουσία τρυγικού καλιονατρίου, η διουρία σχηματίζει με τον δισθενή χαλκό ένα ιώδες σύμπλοκο χαλκού. Η οπτική πυκνότητα του διαλύματος μετράται σε μήκος κύματος περίπου 546 nm (νανόμετρα).

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Απεσταγμένο ή απιονισμένο νερό απηλλαγμένο διοξειδίου του άνθρακα και αμμωνίας. Η ποιότητα του νερού είναι ιδιαίτερα σημαντική για τον παρόντα προσδιορισμό.

4.1. Καθαρή μεθανόλη.

4.2. Διάλυμα θειϊκού οξέος: περίου 0,1 Ν.

4.3. Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου: περίπου 0,1 Ν.

4.4. Αλκαλικό διάλυμα τρυγικού καλιονατρίου.

Σε ογκομετρική φιάλλη 1l, διαλύονται 40g καθαρού υδροξειδίου του νατρίου σε 500 ml νερού και αφήνονται να ψυχθούν. Προστίθενται 50g τρυγικού καλιονατρίου ($NaKC_4H_4O_6.4H_2O$). Συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή. Αφήνεται σε ηρεμία επί 24 ώρες πριν χρησιμοποιηθεί.

4.5. Διάλυμα θειϊκού χαλκού.

Σε ογκομετρική φιάλη 1l, διαλύονται 15g θειϊκού χαλκού ($CuSO_4.5H_2O$) σε 500 ml νερό. Συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή.

4.6. Πρότυπο διάλυμα διουρίας παρασκευασθέν πρόσφατα.

Σε ογκομετρική φιάλη 250 ml διαλύονται 0,250 g καθαρής διουρίας (1) σε νερό, και συμπληρώνεται μέχρι 250 ml. Ένα ml του διαλύματος αυτού περιέχει 0,001 g διουρίας.

4.7. Διάλυμα δείκτη

Σε ογκομετρική φιάλη 100 ml, διαλύονται 0,1 g ερυθρού του μεθυλίου σε 50 ml αιθανόλης 95% και συμπληρώνονται μέχρις 100 ml με νερό. Εάν παραμείνει αδιάλυτο προϊόν διηθείται.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Φασματοφωτόμετρο ή φωτόμετρο με φίλτρα, επαρκούς ευαισθησίας και ακριβείας που επιτρέπει αναπαραγώγιμες μετρήσεις με 0,5% T^2 τουλάχιστον.

5.2. Ογκομετρικές φιάλες 100, 250 και 1.000 ml.

5.3. Προτυποποιημένα σιφώνια ακριβείας 2,5,10,20,25 και 50 ml ή προτυποποιημένη προχοΐδα ακριβείας 25/0,05.

5.4. Ποτήρι ζέσεως 250 ml .

(1) Η διουρία μπορεί να καθαρισθεί προηγουμένως με έκπλυση με αμμωνιακό διάλυμα 10%, νερό, ακετόνη και ξήρανση υπό κενό.
Βλέπε σημείο 9 «παράρτημα».

6. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Βλέπε μέθοδο 1.

ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

7.1. Καμπύλη αναφοράς

Με τη βοήθεια σιφωνίων ακριβείας, κατάλληλες ποσότητες 0,2,5,10,20,25 και 50 ml προτύπου διαλύματος διουρίας (4,6) φέρονται σε μια σειρά επτά ογκομετρικών φιαλών 100 ml. Συμπληρώνονται με απεσταγμένο νερό μέχρις όγκου 50ml περίπου προστίθεται μιά σταγόνα δείκτη (4,7) κα ιεξουδετερώνονται αν χρειάζεται με θειϊκό οξύ 0,1 N (4,2). Προστίθενται αναδεύοντας 20 ml αλκαλικού τρυγικού διαλύματος (4,4) και στη συνέχεια 20 ml θειϊκού χαλκού (4.5.).

Σημείωση

Τα διαλύματα αυτά πρέπει να προστίθενται με τη βοήθεια δύο προχοΐδων ακριβείας ή ακόμη καλύτερα με την βοήθεια δύο προτυποποιημένων σιφωνίων ακριβείας.

Το διάλυμα συμπληρώνεται μέχρι τα 100ml με απεσταγμένο νερό, ομογενοποιείται και αφήνεται σε ηρεμία επί δεκαπέντε λεπτά στους 30∓2°C.

Οι φωτομετρικές μετρήσεις κάθε διαλύματος πραγματοποιούνται ως προς το διάλυμα Ο διουρίας σε μήκος κύματος περίπου 546 mm χρησιμοποιώντας κυψελίδες καταλλήλου πάχους.

Χαράσσεται στη συνέχχεια η καμπύλη αναφοράς θέτοντας ως τετμημένη είτε την οπτική πυκνότητα ανά μονάδα οπτικής διαδρομής (1cm) (Κ) (1), είτε την οπτική πυκνότητα (Ε) (1) όταν οι μετρήσεις πραγματοποιούνται μέσω κυψελίδων του ιδίου πάχους και ως τεταγμένη την ποσότητα διουρίας εκφρασμένης σε mg που υπάρχει σε κάθε δοκιμή.

7.2. Ετοιμασία του διαλύματος για ανάλυση

Ζυγίζονται με προσέγγιση 0,001 g 10 g δείγματος. Διαλύονται σε ογκομετρική φιάλη 250 ml με 150 ml νερού περίπου. Μετά τη διάλυση, φέρεται ο όγκος μέχρι τη χαραγή. Εάν χρειάζεται διηθείται με πτυχωτό ηθμό.

Παρατήρηση 1.

Εάν το δοκίμιο περιέχει πάνω από 0,015 g αμμωνιακού αζώτου διαλύεται σε ποτήρι ζέσεως 250 ml με 50 ml αιθανόλης (4.1.). Ο όγκος μειώνεται με εξάτμιση μέχρι 25 ml. Μεταγγίζεται ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη 250 ml. Συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με νερό.

Παρατήρηση 2

Εξάλειψη της οπαλιοχροιάς. Σε περίπτωση παρουσίας κολλοειδούς ουσίας, μπορεί με τη διήθηση να παρουριαστούν δυσκολίες. Το διάλυμα που προορίζεται για ανάλυση παρασκευάζεται τότε ως εξής: Το δοκίμιο διαλύεται σε 150 ml νερού, προστίθενται 2 ml υδροχλωρικού οξέος περίπου 1 N και το διάλυμα διηθείται επί δύο επιπέδων ηθμών με πυκνή ύφανση σε ογκομετρική φιάλη 250 ml. Οι ηθμοί εκπλύονται με νερό και το διάλυμα συμπληρώνεται μέχρις όγκου 250 ml. Η εργασία συνεχίζεται σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται στο σημείο 7.3.

7.3. Ποσοτικός προσδιορισμός.

Ανάλογα με την προϋποτιθέμενη περιεκτικότητα σε διουρία, λαμβάνονται από το διάλυμα του σημείου 7.2 με τη βοήθεια σιφωνίου ακριβείας 25 ή 50 ml και φέρρνται σε ογκομετρική φιάλη 100 ml. Εξουδετερώνεται αν χρειάζεται με ένα αντιδραστήριο 0,1N (4,2 ή 4.3), ανάλογα με την περίπτωση, χρησιμοποιώντας ως δείκτη το ερυθρό του μεθυλίου και προστίθενται, με την ίδια ακρίβεια, όπως και για τη χάραξη της καμπύλης αναφοράς, 20 ml από το αλκαλικό διάλυμα τρυγικού καλιονατρίου (4,4) και 20 ml από το διάλυμα χαλκού (4.5). Φέρεται ο όγκος μέχρι τη χαραγή, αναδεύτεραι προσεκτικά και αφήνεται σε ηρεμία επί δεκαπέντε λεπτά στους 30∓2°C.

Εκτελούνται τότε οι φωτομετρικές μετρήσεις και υπολογίζεται η ποσότητα διουρίας στην ουρία.

8 ΕΚΦΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Εάν C είναι το βάρος σε χιλιοστόγραμμα της διουρίας που ευρίσκεται βάσει της καμπύλης αναφοράς, V ο όγκος του διαλύματος:

$$\text{\% διουρία} = \frac{C \times 2,5}{V}$$

9. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Εάν jo είναι η ένταση μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων (καθορισμένου μήκους κύματος) πριν από τη διοδό της μέσω διαφανούς σώματος και j η ένταση της δέσμης αυτής μετά τη διέλευσή της, καλείται:

– διαφάνεια: $T = \frac{j}{jo}$

– αδιαφάνεια: $O = \frac{jo}{j}$

– οπτική πυκνότητα: $E = \log O$

– οπτική πυκνότητα ανά μονάδα οπτικής διαδρομής: $k = \frac{E}{s}$

(δεκαδικός συντελεστής εξασθενήσεως)

– ειδικός συντελεστής οπτικής πυκνότητος: $x = \frac{E}{c \times s}$

όπου:

s = πάχος του στρώματος σε cm

c = συγκέντρωση σε mg/ll

k = ειδικός συντελεστής κάθε ουσίας στο νόμο του Lambert – Beer

Μέθοδοι 2.6

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΜΟΡΦΩΝ ΑΖΩΤΟΥ ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΑΥΤΟΧΡΟΝΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΤΟΥΣ

Μέθοδοι 2.6.1

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΜΟΡΦΩΝ ΑΖΩΤΟΥ ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΑΥΤΟΧΡΟΝΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΤΟΥΣ ΣΤΑ ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΑΖΩΤΟ ΥΠΟ ΜΟΡΦΗ ΝΙΤΡΙΚΗ, ΑΜΜΩΝΙΑΚΗ, ΟΥΡΙΑΣ ΚΑΙ ΚΥΑΝΑΜΙΔΙΚΗ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει ως αντιχείμενο τον καθορισμό μεθόδου προσδιορισμού των περιεκτικοτήτων σε άζωτο υπό τις διάφορες μορφές του σε περίπτωση ταυτόχρονης παρουσίας τους.

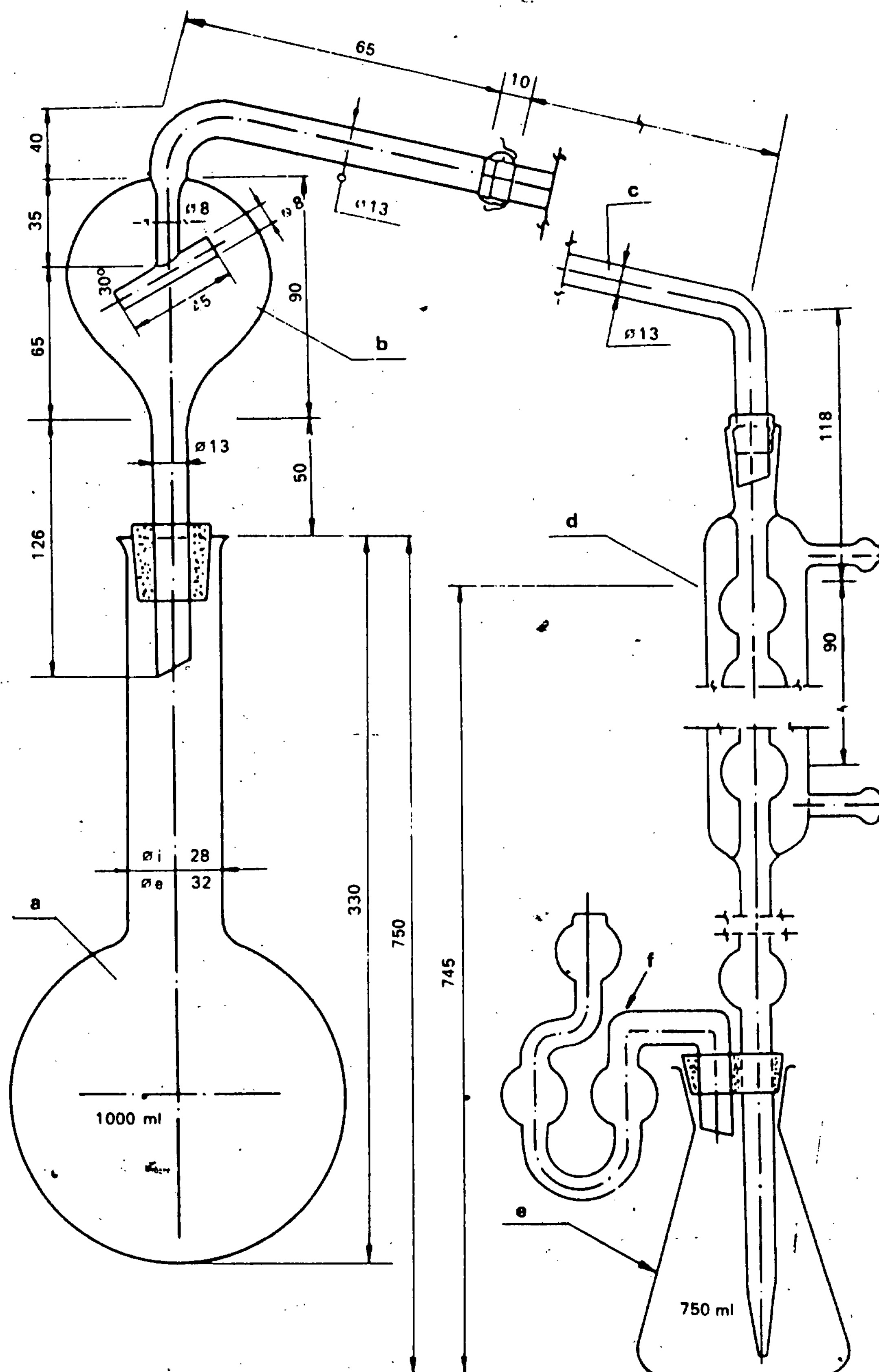
2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα μέθοδος εφαρμόζεται σε κάθε λίπασμα που προβλέπεται από την οδηγία 76/116/ΕΟΚ το οποίο περιέχει άζωτο υπό διάφορες μορφές. (Π.Δ. 1381/31.12.1981).

3. ΑΡΧΗ

3.1. Ολικό άζωτο διαλυτό και αδιάλυτο

Σύμφωνα με τον κατάλογο των τύπων των λιπασμάτων (παράρτημα 1 της οδηγίας 76/166/ΕΟΚ), ο προσδιορισμός αυτός περιορίζεται στα προϊόντα που περιέχουν ασβεστοκυαναμίδιο.



65
10
40
35
65
126
ø8
ø8
30°
25
90
ø13
b
ø13
50
c
ø13
118
d
90
ø i 28
ø e 32
a
330
750
745
f
1000 ml
e
750 ml

Εικόνα 5

3.1.1. Απουσία νιτρικών, στο δοκίμιο εφαρμόζεται απ' ευθείας η μέθοδος Kjeldahl.

3.1.2. Παρουσία νιτρικών, στο δοκίμιο εφαρμόζεται η μέθοδος Kjeldahl μετά από αναγωγή με μεταλλικό σίδηρο και χλωριούχο κασσίτερο.

Στις δύο αυτές περιπτώσεις, η αμμωνία προσδιορίζεται σύμφωνα με τη μέθοδο 2.1.

Σημείωση

Εάν η ανάλυση παρουσιάζει περιεκτικότητα σε αδιάλυτο άζωτο μεγαλύτερη από 0,5, συμπεραίνεται ότι το λίπασμα περιέχει και άλλες μορφές αδιαλύτου αζώτου που δεν περιλαμβάνονται στον κατάλογο της οδηγίας 76/116/ΕΟΚ.

3.2. Μορφές διαλυτού αζώτου

Από το ίδιο διάλυμα του δείγματος, προσδιορίζεται με διάφορες δειγματοληψίες:

3.2.1. το ολικό διαλυτό άζωτο:

3.2.1.1. απουσία νιτρικών, με απ' ευθείας εφαρμογή της μεθόδου Kjeldahl.

3.2.1.2. παρουσία νιτρικών, με εφαρμογή της μεθόδου Kjeldahl σε ένα κατάλληλο τμήμα από το διάλυμα, μετά αναγωγή κατά Ulsch, προσδιοριζομένης της αμμωνίας και στις δύο περιπτώσεις κατά τη μέθοδο 2.1.

3.2.2. το ολικό διαλυτό άζωτο, με εξαίρεση το νιτρικό με εφαρμογή Kjeldahl μετά από εξάλειψη σε όξινο περιβάλλον του νιτρικού αζώτου μέσω θειϊκού σιδήρου, προσδιοριζομένης της αμμωνίας κατά την μέθοδο 2.1.

3.2.3. το νιτρικό άζωτο, εκ διαφοράς:

3.2.3.1. απουσία ασβεστοκυαναμιδίου, μεταξύ των σημείων 3.2.1.2 και 3.2.2 και/ή μεταξύ του ολικού διαλυτού αζώτου (3.2.1.2) και του αθροίσματος του αμμωνιακού και του υπό μορφή ουρίας αζώτου (3.2.4., 3.2.5).

3.2.3.2. παρουσία ασβεστοκυαναμιδίου, μεταξύ των σημείων 3.2.1.2 και 3.2.2 καθώς επίσης και μεταξύ του σημείου 3.2.1.2 και του αθροίσματος στων σημείων 3.2.4 + 3.2.5 + 3.2.6.

3.2.4. το αμμωνιακό άζωτο:

3.2.4.1. παρουσία αποκλειστικά αμμωνιακού αζώτου και αμμωνιακού επί πλέον του νιτρικού, με εφαρμογή της μεθόδου 1.

3.2.4.2. παρουσία αζώτου υπό μορφή ουρίας και/ή κυαναμιδίου, με ελευθέρωση της αμμωνίας εν ψυχρώ αφού το διάλυμα καταστεί ελαφρώς αλκαλικό, συλλεγόμενης της αμμωνίας σε ένα τιτλοδοτημένο διάλυμα θειϊκού οξέος και προσδιοριζομένης σύμφωνα με τη μέθοδο 2.1.

3.2.5. του αζώτου υπο μορφή ουρίας:

3.2.5.1. με μετατροπή με ουρεάση σε αμμωνιακό άζωτο, που ογκομετρείται με τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος.

ή

3.2.5.2. σταθμικά με ξανθυδρόλη. Η διουρία που συγκαταβυθίζεται μπορεί να συνυπολογισθεί με το υπό μορφή ουρίας άζωτο χωρίς μεγάλο σφάλμα, γιατί η περιεκτικότητά της παραμένει γενικά σε χαμηλά απόλυτα επίπεδα στα σύνθετα λιπάσματα.

ή

3.2.5.3. εκ διαφοράς, σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα:

Περίπτωση	N Νιτρικό	N Αμμωνιακό	N κυαναμιδικό	N Ουρικό
1	Απόν	Παρόν	Παρόν	(3.2.1.1)–(3.2.4.2. + 3.2.6)
2	Παρόν	Παρόν	Παρόν	(3.2.2)–(3.2.4.2. + 3.2.6)
3	Απόν	Παρόν	Απόν	(3.2.1.1)–(3.2.4.2.)
4	Παρόν	Παρόν	Απόν	(3.2.2)–(3.2.4.2.)

3.2.6. το κυαναμιδικό άζωτο, με καταβύθιση υπό μορφή ενώσεως με άργυρο και προσδιορισμού του αζώτου στο ίζημα με τη μέθοδο Kjeldahl.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Απεσταγμένο ή απιονισμένο νερό.

4.1. Θειϊκό κάλιο για ανάλυση.

4.2. Καθαρός σίδηρος για ανάλυση, ανηγμένος με υδρογόνο (η ποσότητα του σιδήρου πρέπει να μπορεί να ανάγει τουλάχιστον 50 mg αζώτου υπό μορφή νιτρικών).

4.3. Θειοκυανιούχο κάλιο για ανάλυση.

4.4. Νιτρικό κάλιο για ανάλυση.

4.5. Θειϊκό αμμώνιο για ανάλυση.

4.6. Ουρία για ανάλυση.

4.7. Αραιό θειϊκό οξύ 1:1 κατ' όγκο.

4.8. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειϊκού οξέος: 0,2 N.

4.9. Πυκνό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου. Υδατικό διάλυμα περιεκτικότητος 30% περίπου σε NaOH (P/V), απηλλαγμένο αμμωνιακών.

4.10. Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου: 0,2 N, απηλλαγμένο ανθρακικών.

4.11. Διάλυμα χλωριούχου κασσιτέρου.

Διαλύονται 120 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ για ανάλυση σε 400 ml καθαρού πυκνού υδροχλωρικού οξέος (d=1,18) και το διάλυμα συμπληρώνεται μέχρις 1l με νερό. Το διάλυμα πρέπει να είναι τελείως διαυγές και να έχει παρακσευασθεί αμέσως πριν την χρησιμοποίησή του.

Σημείωση

Είναι απαραίτητο να ελέγχεται η αναγωγική ισχύς του χλωριούχου κασσιτέρου: διαλύονται 0,5 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ σε 2 ml καθαρού πυκνού υδροχλωρικού οξέος (d=1,18) και το διάλυμα συμπληρώνεται μέχρις όγκου 50 ml με νερό. Προστίθενται στη συνέχει 5 g άλατος του Seignette για ανάλυση (μικτό τρυγικό άλας καλίου και νατρίου), κατόπιν επαρκής ποσότητα οξίνου ανθρακικού νατρίου για ανάλυση ώστε το διάλυμα να είναι απέναντι σε χάρτη ηλιοτροπίου αλκαλικό.

Τιτλοδοτείται με διάλυμα ιωδίου 0,1 N παρουσία αμύλου ως δείκτου.

Ένα ml διαλύματος ιωδίου 0,1 N αντιστοιχεί σε 0,01128 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

Το 80% τουλάχιστον του ολικού κασσιτέρου που υπάρχει στο διάλυμα αυτό πρέπει να βρίσκεται υπό δισθενή μορφή. Για την τιτλοδότηση, πρέπει να χρησιμοποιούνται λοιπόν τουλάχιστον 35 ml διαλύματος ιωδίου 0,1 N.

4.12. Θειϊκό οξύ (d=1,84).

4.13. Αραιό υδροχλωρικό οξύ: 1:1 κατ' όγκο.

4.14. Οξικό οξύ: 96-100%.

4.15. Θειϊκού οξέος διάλυμα περιεκτικότητος 30% περίπου σε H_2SO_4 (P/V).

4.16. Θειϊκός σίδηρος: ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) σε κρυσταλλική μορφή.

4.17. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειϊκού οξέος: 0,1 N.

4.18. Οχτυλική αλκοόλη.

4.19. Κορεσμένο διάλυμα ανθρακικού καλίου.

4.20. Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου: 0,1 N (απηλλαγμένο ανθρακικών).

4.21. Κορεσμένο διάλυμα υδροξειδίου του βαρίου.

4.22. Διάλυμα ανθρακικού νατρίου: 10% (P/V).

4.23. Υδροχλωρικό οξύ: 2N.

4.24. Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος: 0,1 N.

4.25. Διάλυμα ουρεάσης.

Φέρονται 0,5 g ενεργού ουρεάσης σε 100 ml απεσταγμένου νερού. Με τη βοήθεια υδροχλωρικού οξέος 0,1 N (4.24), το pH ρυθμίζεται στο 5,4 μετρούμενο με πεχάμετρο.

4.26. Ξανθυδρόλη.

Διάλυμα 5% σε αιθανόλη ή μεθανόλη (4.31) (δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται προϊόντα που παρουσιάζουν μεγάλη αναλογία αδιαλύτων). Το διάλυμα διατηρείται τρεις μήνες σε φιαλίδιο βουλωμένο καλά και προφυλαγμένο από το φως.

4.27. Καταλύτης. Οξείδιο του χαλκού (GuO): 0,3 έως 0,4 g κατά προσδιορισμό ή ισοδύναμη ποσότητα θειϊκού χαλκού πενταϋδρίτη δηλ. 0,95 έως 1.25 g κατά προσδιορισμό.

4.28. Κόκκοι ελαφρόπετρας, πλυμένοι με υδροχλωρικό οξύ και πυρωμένοι.

4.29. Διαλύματα δεικτών.

4.29.1. Μικτός δείκτης.

Διάλυμα Α: Διαλύεται 1g ερυθρού του μεθυλίου σε 37 ml διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου 0,1 N και το διάλυμα συμπληρώνεται μέχρις 1l με νερό.

Διάλυμα Β: Διαλύεται 1g κυανού του μεθυλενίου σε νερό και συμπληρώνεται μέχρις 1l.

Αναμιγνύεται ένας όγκος διαλύματος Α με δύο όγκους διαλύματος Β.

Ο δείκτης αυτός είναι ιώδης σε όξινο διάλυμα, γκρίζος σε ουδέτερο και πράσινος σε αλκαλικό. Χρησιμοποιούνται 0,5ml (10 σταγόνες) του διαλύματος αυτού.

4.29.2. Διάλυμα δείκτη ερυθρού του μεθυλίου.

Διαλύονται 0,1g ερυθρού του μεθυλίου σε 50 ml αιθανόλης 95%, συμπληρώνονται μέχρις 100 ml με νερό και εάν χρειάζεται διηθούνται. Ο δείκτης αυτός (4 έως 5 σταγόνες) μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντί του προηγουμένου.

4.30. Δείκτες – χαρτιά.

Ηλιοτροπίου, κυανού της βρωμοθυμόλης (ή άλλα χαρτιά ευαίσθητα σε Ph 6 έως 8).

4.31. Αιθανόλη ή μεθανόλη: διάλυμα 95%.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Συσκευή αποστάξεως.

Βλέπε μέθοδο 2.1.

5.2. Συσκευή για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου σύμφωνα με την αναλυτική τεχνική 7.2.5.3 (βλέπε εικόνα 6).

Η συσκευασία αποτελείται από ένα εσμυρισμένο δοχείο ειδικού σχήματος, εφοδιασμένο στα πλάγια με λαιμό που μπορεί να φράσσεται, ένα σωλήνα συνδέσεως με σφαίρα ασφαλείας και ένα κάθετο σωλήνα που χρησιμεύει για την εισαγωγή του αέρα. Οι σωλήνες μπορούν να συνδεθούν με το δοχείο με ένα μικρό τρυπημένο πώμα από καουτσούκ. Παίζει σπουδαίο ρόλο να δοθεί κατάλληλο σχήμα στο τελικό τμήμα των σωλήνων εισαγωγής του αέρα γιατί οι φυσαλλίδες του αέρα πρέπει να διαχωρίζονται πλήρως μέσα στα διαλύματα που περιέχονται στο δοχείο και στον απορροφητήρα. Η καλύτερη διάταξη συνίσταται από μικρά μυκητόμορφα τεμάχια εξωτερικής διαμέτρου 20 mm, που φέρουν στο άκρο τους 6 τρύπες διαμέτρου 1 mm.

5.3. Συσκευή για τον προσδιορισμό του υπό μορφή ουρίας αζώτου σύμφωνα με την τεχνική της ουρεάσης (7.2.6.1).

Αποτελείται από φιάλη Erlenmeyer 300 ml εφοδιασμένη με χοάνη με στρόφιγγα και μικρό απορροφητήρα (βλέπε εικόνα 7).

5.4. Μηχανικός περιστροφικός αναδευτήρας, ρυθμισμένος στις 35-40 στροφές ανά λεπτό.

5.5. Πεχάμετρο.

5.6. Ρυθμιζόμενο πυριαντήριο.

5.7. Γυάλινα σκεύη:

- σιφώνια ακριβείας 2, 5, 10, 20, 25, 50, 100 ml.
- φιάλες Kjeldahl με μακρύ λαιμό, 300 και 500 ml.
- ογκομετρικές φιάλες 100, 250, 500 και 1000 ml.
- γυάλινοι ηθμοί, διάμετρος πόρων 5-15 μ.
- ιγδία.

6. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Βλέπε μέθοδο 1.

7. ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΤΕΧΝΙΚΗ

7.1. Ολικό αδιάλυτο και διαλυτό άζωτο.

7.1.1. Απουσία νιτρικών

7.1.1.1. Προσβολή

Ζυγίζεται με προσέγγιση 0,001 g ποσότητα δείγματος περιέχουσα κατ' ανώτατο όριο 100 αζώτου. Εισάγεται στη φιάλη της συσκευής αποστάξεως (5.1). Προστίθενται 10 έως 15 g θειϊκού καλίου (4.1), ο καταλύτης (4.27) και μερικοί κόκκοι ελαφρόπετρας (4.28). Προστίθενται στη συνέχεια 50 ml αραιού θειϊκού οξέος (4.7) και το διάλυμα αναδεύεται προσεκτικά. Στην αρχή θερμαίνεται μέτρια αναμειγνύοντας από καιρό σε καιρό μέχρις ότου να μη σχηματίζεται πια αφρός. Στη συνέχεια θερμαίνεται κατά τρόπο ώστε το υγρό να βράζει κανονικά και ο βρασμός διατηρείται επί μιά ώρα αφού γίνει διαυγές το διάλυμα αποφεύγοντας την πρόσφυση οργανικής ύλης στα τοιχώματα της φιάλης. Αφήνεται να ψυχθεί. Προστίθενται προσεκτικά και υπό ανάδευση 350 ml περίπου νερού. Αναδεύεται ξανά ούτως ώστε η διάλυση να γίνει όσο το δυνατό πιό τέλεια. Αφήνεται να ψυχθεί και η φιάλη συνδέεται με τη συσκευή αποστάξεως (5.1).

7.1.1.2. Απόσταξη της αμμωνίας

Φέρονται στη φιάλη συλλογής του αποστάγματος (5.1), με τη βοήθεια σιφωνίων ακριβείας, 50 ml τιτλοδοτημένου διαλύματος θειϊκού οξέος 0,2 N (4.8). Προστίθεται ο δείκτης (4.29.1 ή 4.29.2). Ελέγχεται ώστε το άκρο του ψυκτήρα να βρίσκεται 1 cm τουλάχιστον κάτω από την επιφάνεια του διαλύματος.

Αφού ληφθούν όλες οι αναγκαίες προφυλάξεις για την αποφυγή απωλείας της αμμωνίας, προστίθεται προσεκτικά στη φιάλη αποστάξεως ποσότητα πυκνού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου (4.9) ικανή να καταστήσει το υγρό ισχυρά αλκαλικό (120 ml γενικά επαρκούν. Μπορεί να γίνει έλεγχος προσθέτοντας μερικές σταγόνες φαινολοφθαλεΐνης. Στο τέλος της αποστάξεως, το διάλυμα μέσα στη φιάλη πρέπει να είναι ακόμη καθαρά αλκαλικό). Η θέρμανση της φιάλης ρυθμίζεται ούτως ώστε να αποστάζουν 150 ml σε μισή ώρα. Ελέγχεται με χάρτη του ηλιοτροπίου (4.30) αν είναι πλήρης η απόσταξη. Αν όχι, αποστάζονται 50 ml ακόμη και ο έλεγχος επαναλαμβάνεται μέχρις ότου το επιπρόσθετο απόσταγμα να δίνει αντίδραση ουδέτερη απέναντι στο χάρτη ηλιοτροπίου (4.30). Χαμηλώνεται τότε ο υποδοχέας, αποστάζονται ακόμη λίγα ml και εκπλένεται το άκρο του ψυκτήρα. Ογκομετρείται η περίσσεια του οξέος με τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου 0,2 N (4.10) μέχρις αλλαγής του χρώματος του δείκτη.

7.1.1.3. Τυφλό πείραμα

Εκτελείται τυφλό υπό τις ίδιες συνθήκες και λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό του τελικού αποτελέσματος.

7.1.1.4. Έκφραση του αποτελέσματος

$$\% \text{ N} = \frac{(\text{a-A}) \times 0{,}28}{\text{M}}$$

όπου:

a = ml τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου 0,2 N, που καταναλίσκονται στο τυφλό, που πραγματοποιείται φέροντας με σιφώνιο στο δοχείο-δέκτη της συσκευής (5.1), 50 ml επίσης τιτλοδοτημένου διαλύματος θειϊκού οξέος 0,2 N (4.8),

A = ml τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου 0,2 N που καταναλίσκονται στην ανάλυση.

M = μάζα του δοκιμίου σε γραμμάρια.

7.1.2. Παρουσία νιτρικών

7.1.2.1. Δοκίμιο

Ζυγίζεται με προσέγγιση 1 mg ποσότητα δείγματος που να μην περιέχει περισσότερα από 40 νιτρικού αζώτου.

7.1.2.2. Αναγωγή των νιτρικών

Διαβρέχεται το δοκίμιο σε μικρό ιγδίο με 50 ml νερού. Μεταγγίζεται με το ελάχιστο δυνατό απεσταγμένο νερό σε φιάλη Kjeldahl 500 ml. Προστίθενται 5 g ανηγμένου σιδήρου (4.2) και 50 ml διαλύματος χλωριούχου κασσιτέρου (4.11). Το διάλυμα αναδεύεται και αφήνεται σε ηρεμία επί μισή ώρα. Κατά τη διάρκεια της περιόδου της ηρεμίας αναδεύεται ξανά μετά δέκα και είκοσι λεπτά.

7.1.2.3. Εφαρμογή μεθόδου Kjeldahl

Προστίθενται 30 ml θειϊκού οξέος (4.12.), 5 g θειϊκού καλίου (4.1), η καθορισμένη ποσότητα καταλύτη (4.27) και λίγοι κόκκοι ελαφρόπετρας (4.28). Η φιάλη, ελαφρά γυρτή, θερμαίνεται ήπια. Αυξάνεται αργά η θέρμανση και το διάλυμα αναδεύεται συχνά για να ξαναδιαλυθεί ενδεχόμενο ίζημα: το υγρό σκουραίνει και στη συνέχεια ξανοίγει με σχηματισμό κιτρινόσινου εναιωρήματος ανύδρου θειϊκού σιδήρου. Η θέρμανση συνεχίζεται επί μία ώρα μετά τη λήψη διαυγούς διαλύματος, διατηρώντας ελαφρό βρασμό. Αφήνεται να ψυχθεί. Προστίθεται με προσοχή λίγο νερό και προστίθενται λίγα-λίγα, 100 ml. Αναδεύεται και το περιεχόμενο της φιάλης μεταγγίζεται σε ογκομετρική φιάλη 500 ml. Η φιάλη Kjeldahl εκπλένεται, επανειλημμένα με απεσταγμένο νερό. Συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με νερό, ομογενοποιείται και διηθείται επί ξηρού ηθμού σε ξηρό δοχείο.

7.1.2.4. Ανάλυση του διαλύματος

Με τη βοήθεια σιφωνίου ακριβείας, μεταγγίζεται στη φιάλη της συσκευής αποστάξεως (5.1), δοκίμιο που να περιέχει το πολύ 100 mg αζώτου. Αραιώνεται μέχρι τα 350 ml περίπου με απεσταγμένο νερό, προστίθενται μερικοί κόκκοι ελαφρόπετρας (4.28), συνδέεται η φιάλη με τη συσκευή και ο προσδιορισμός συνεχίζεται όπως περιγράφεται στο σημείο 7.1.1.2.

7.1.2.5. Τυφλό πείραμα

Βλέπε σημείο 7.1.1.3.

7.1.2.6. Έκφραση του αποτελέσματος

$$\% \text{ N} = \frac{(\text{a-A}) \times 0{,}28}{\text{M}}$$

όπου:

a = ml τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου 0,2 N, που καταναλίσκονται στο τυφλό, που πραγματοποιείται φέροντας με τη βοήθεια σιφωνίου 50 ml επίσης τιτλοδοτημένου διαλύματος θειϊκού οξέος 0,2 N (4.8),

A = ml τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου 0,2 N που καταναλίσκονται στην ανάλυση.

M = μάζα του δοκιμίου σε γραμμάρια.

7.2. Μορφές διαλυτού αζώτου.

7.2.1. Ετοιμασία του διαλύματος για ανάλυση

Ζυγίζονται με προσέγγιση 0,001 g, 10 g δείγματος και εισάγονται σε ογκομετρική φιάλη 500 ml.

7.2.1.1. Περίπτωση λιπασμάτων που δεν περιέχουν κυαναμιδικό άζωτο

Προστίθενται στη φιάλη 50 ml νερού και στη συνέχεια 20 ml αραιού υδροχλωρικού οξέος (4.13). Το διάλυμα αναδεύεται και αφήνεται σε ηρεμία μέχρι παύσεως ενδοχομένης εκλύσεως διοξειδίου του άνθρακα. Προστίθενται κατόπιν 400 ml νερού και αναδεύεται επί μισή ώρα με το μηχανικό περιστροφικό αναδευτήρα (5.4). Συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με νερό, ομογενοποιείται και διηθείται με ξηρό ηθμό σε ξηρό δοχείο.

7.2.1.2. Περίπτωση λιπασμάτων που περιέχουν κυαναμιδικό άζωτο

Προστίθενται στη φιάλη 400 ml νερού και μερικές σταγόνες ερυθρού του μεθυλίου (4.29.2). Αν χρειάζεται το διάλυμα οξυνίζεται με οξικό οξύ (4.14). Προστίθενται 15 ml οξικού οξέος (4.14).

Το διάλυμα αναδεύεται στον περιστροφικό αναδευτήρα επί δύο ώρες (5.4.) Αν είναι ανάγκη το διάλυμα επανοξυνίζεται κατά τη διάρκεια της εργασίας, με οξικό οξύ (4.14). Συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με νερό ομογενοποιείται χωρίς καθυστέρηση ο προσδιορισμός του κυαναμιδικού αζώτου. Και στις δύο περιπτώσεις οι διάφορες μορφές διαλυτού αζώτου προσδιορίζονται την ίδια ακόμη μέρα της διαλύσεως αρχίζοντας από το κυαναμιδικό άζωτο και το άζωτο υπό μορφή ουρίας, εφόσον υπάρχουν.

7.2.2. Ολικό διαλυτό άζωτο

7.2.2.1. Απουσία νιτρικών

Φέρονται με σιφώνιο, σε φιάλη Kjeldahl (300 ml κατάλληλη ποσότητα του διηθήματος (7.2.1.1 ή 7.2.1.2), που περιέχει το πολύ 100 mg αζώτου. Προστίθενται 15 ml πυκνού θειϊκού οξέος (4.12), 0,4 g οξειδίου του χαλκού ή 1,25 g θειϊκού χαλκού (4.27), και μερικοί κόκκοι ελαφρόπετρας (4.28). Η φιάλη θερμαίνεται κατ' αρχή μετρίως για να αρχίσει η αντίδραση και στη συνέχεια πιό ζωηρά μέχρις ότου το υγρό αποχρωματισθεί ή γίνει ελαφρά προσινωπό και εμφανισθούν σαφώς λευκοί ατμοί. Μετά από φύξη το διάλυμα μεταγγίζεται ποσοστικά στη φιάλη αποστάξεως, αραιώνεται μέχρι 500 ml περίπου με νερό και προστίθενται μερικοί κόκκοι ελαφρόπετρας (4.28). Προσαρμόζεται η φιάλη στη συσκευή αποστάξεως (5.1) και ο προσδιορισμός συνεχίζεται όπως περιγράφεται στο σημείο 7.1.1.2.

7.2.2.2. Παρουσία νιτρικών

Με τη βοήθεια σιφωνίου ακριβείας φέρονται σε φιάλη Erlenmeyer των 500 ml, κατάλληλη ποσότητα του διηθήματος (7.2.1.1 ή 7.2.1.2) που να μην περιέχει πάνω από 40 mg νιτρικού αζώτου. Στο στάδιο αυτό της αναλύσεως, η ολική ποσότητα του αζώτου δεν έχει σημασία. Προστίθενται 10 ml θειϊκού οξέος 30% (4.15), 5 g ανηγμένου σιδήρου (4.2) και η φιάλη σκεπάζεται αμέσως με μία ύαλο ωρολογίου. Θερμαίνεται ελαφρά μέχρις ότου ζωηρέψει η αντίδραση, αλλά όχι μέχρι σημείου ταραχής. Τη στιγμή αυτή, σταματά η θέρμανση και αφήνεται σε ηρεμία τουλάχιστον 3 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με τη βοήθεια νερού, το υγρό μεταγγίζεται ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη 250 ml χωρίς να λαμβάνεται υπόψη ο μη διαλυμένος σίδηρος. Συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με νερό. Ομογενοποιείται προσεκτικά. Με τη βοήθεια σιφωνίου ακριβείας, φέρεται σε φιάλη Kjeldahl 300 ml κατάλληλη ποσότητα που να περιέχει κατ' ανώτατο όριο 100 mg αζώτου. Προστίθεται 15 ml πυκνού θειϊκού οξέος (4.12), 0,4 g οξειδίου του χαλκού ή 1,25 g θειϊκού χαλκού (4.27) και μερικοί κόκκοι ελαφρόπετρας (4.28). Θερμαίνεται κατ' αρχή μέτρια για να αρχίσει η αντίδραση και στη συνέχεια πιό ζωηρά μέχρις ότου το υγρό γίνει άχρουν ή ελαφρά πρασινωπό και εμφανισθούν σαφώς λευκοί ατμοί. Μετά από φύξη, το διάλυμα μεταγγίζεται ποσοτικά στη φιάλη αποστάξεως, αραιώνεται μέχρι τα 500 ml περίπου με νερό και προστίθενται μερικοί κόκκοι ελαφρόπετρας (4.28). Η φιάλη προσαρμόζεται στη συσκευή αποστάξεως (5.1) και ο προσδιορισμός συνεχίζεται όπως περιγράφεται στο σημείο 7.1.1.2.

7.2.2.3. Τυφλό πείραμα

Βλέπε σημείο 7.1.1.3.

7.2.2.4. Έκφραση του αποτελέσματος

$$\% \text{ N} = \frac{(\text{a-A}) \times 0{,}28}{\text{M}}$$

όπου:

a = ml τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου 0,2 N, που καταναλίσκονται στο τυφλό, το οποίο εκτελείται βάζοντας στον υποδοχέα της συσκευής (5.1) επίσης 50 ml από το τιτλοδοτημένο διάλυμα θειϊκού οξέος 0,2 N (4.8),

A = ml τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου 0,2 N που καταναλίσκονται στην ανάλυση.

M = μάζα του δείγματος σε γραμμάρια που πειρέχεται στην κατάλληλη ποσότητα που δειγματοληπτείται στα σημεία 7.2.2.1 ή 7.2.2.2.

7.2.3. Ολικό διαλυτό άζωτο εκτός από το υπάρχον νιτρικό άζωτο

Με τη βοήθεια σιφωνίου ακριβείας, φέρεται σε φιάλη Kjeldahl 300 ml κατάλληλη ποσότητα του διηθήματος (7.2.1.1 ή 7.2.1.2) που να μην περιέχει πάνω από 50 mg αζώτου για προσδιορισμό. Το διάλυμα αραιώνεται μέχρις όγκου 100 ml με νερό, προστίθενται 5 g θειϊκού σιδήρου (4.16), 20 ml πυκνού θειϊκού οξέος (4.12) και μερικοί κόκκοι ελαφρόπετρας (4.28). Θερμαίνεται μετρίως και στη συνέχεια η θέρμανση αυξάνεται μέχρι εμφανίσεως λευκών ατμών. Η προσβολή συνεχίζεται επί 15 λεπτά. Η θέρμανση σταματά, προστίθεται το οξείδιο του χαλκού (4.27) ως καταλύτης και διατηρείται ακόμη με έλκυση λευκών ατμών για 10-15 λεπτά. Μετά από φύξη, το περιεχόμενο της φιάλης Kjeldahl μεταγγίζεται ποσοτικά στη φιάλη αποστάξεως της συσκευής (5.1). Αραιώνεται μέχρι 500 ml περίπου με νερό και προστίθενται μερικοί κόκκοι ελαφρόπετρας (4.28). Η φιάλη προσαρμόζεται στη συσκευή αποστάξεως και ο προσδιορισμός συνεχίζεται όπως περιγράφεται στο σημείο 7.1.1.2.

7.2.3.1. Τυφλό πείραμα

Βλέπε σημείο 7.1.1.3.

7.2.3.2. Έκφραση των αποτελεσμάτων

$$\% \text{ N} = \frac{(\text{a-A}) \times 0{,}28}{\text{M}}$$

όπου:

a = ml τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου 0,2 N, που καταναλίσκονται στο τυφλό, το οποίο πραγματοποιείται βάζοντας στον υποδοχέα της συσκευής (5.1) επίσης 50 ml επίσης τιτλοδοτημένου διαλύματος θειϊκού οξέος 0,2 N (4.8),

A = ml τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου 0,2 N που καταναλίσκονται στην ανάλυση.

M = μάζα του δείγματος σε γραμμάρια που υπάρχει στην κατάλληλη ποσότητα πού δειγματοληπτείται για τον προσδιορισμό.

7.2.4. Άζωτο υπό μορφή νιτρικών

7.2.4.1. Απουσία ασβεστοκυαναμιδίου

Λαμβάνεται εκ διαφοράς μεταξύ των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται στα σημεία 7.2.2.4 και 7.2.3.2 καθώς επίσης και/ή μεταξύ του αποτελέσματος που λαμβάνεται στο σημείο 7.2.2.4 και του αθροίσματος των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται στα σημεία 7.2.5.2. ή 7.2.5.5 ή 7.2.6.3 ή 7.2.6.5 ή 7.2.6.6.

7.2.4.2. Παρουσία ασβεστοκυαναμιδίου

Λαμβάνεται εκ διαφοράς μεταξύ των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται στα σημεία 7.2.2.4 ακι 7.2.3.2 καθώς επίσης και μεταξύ του αποτελέσματος που λαμβάνεται στο σημείο 7.2.2.4 και του αθροίσματος των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται στα σημεία 7.2.5.5, 7.2.6.3 ή 7.2.6.5 ή 7.2.6.6 και 7.2.7.

7.2.5. Αμμωνιακό άζωτο

7.2.5.1. Παρουσία αποκλειστικά αμμωνιακού αζώτου και αμμωνιακού επί πλέον του νιτρικού

Με τη βοήθεια σιφωνίου ακριβείας, φέρεται στη φιάλη της συσκευής αποστάξεως (5.1) κατάλληλη ποσότητα του διηθήματος (7.2.1.1) που περιέχει το ανώτερο 100 mg αμμωνιακού αζώτου. Προστίθεται νερό μέχρι λήψεως συνολικού όγκου 350 ml περίπου και μερικοί κόκκοι ελαφρόπετρας (4.28) για τη διευκόλυνση του βρασμού. Προσαρμόζεται η φιάλη στη συσκευή αποστάξεως, προστίθενται 20 ml πυκνού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου (4.9) και αποστάζεται όπως ή περιγράφεται στο σημείο 7.1.1.2.

7.2.5.2. Έκφραση των αποτελεσμάτων

$$\% \text{ N (αμμωνιακό)} = \frac{(a\text{-}A) \times 0{,}28}{M}$$

όπου:

a = ml τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου 0,2 Ν, που καταναλίσκονται στο τυφλό, το οποίο πραγματοποιείται φέρνοντας με σιφώνιο στον υποδοχέα της συσκευής (5.1), ομοίως 50 ml τιτλοδοτημένου διαλύματος θειϊκού οξέος 0,2 Ν (4.8),

A = ml τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου 0,2 Ν που καταναλίσκονται στην ανάλυση.

M = μάζα του δείγματος σε γραμμάρια που υπάρχει στην κατάλληλη ποσότητα που δειγματοληπτείται για τον προσδιορισμό.

7.2.5.3. Παρουσία αζώτου υπό μορφή ουρίας και/ή κυαναμιδίου

Με τη βοήθεια σιφωνίου ακριβείας, φέρονται στην ξηρανθείσα φιάλη της συσκευής (5.2), κατάλληλη ποσότητα του διηθήματος (7.2.1.1 ή 7.2.1.2) που περιέχει το ανώτερο 20 mg αμμωνιακού αζώτου. Συναρμολογείται στη συνέχεια η συσκευή. Με τη βοήθεια σιφωνίου ακριβείας, φέρονται στη φιάλη υποδοχέας Erlenmeyer 300 ml, 50 ml τιτλοδοτημένου διαλύματος θειϊκού οξέος 0,1 Ν (4.17) και απεσταγμένο νερό επαρκές ώστε η επιφάνεια του υγρού να κείται 5 cm πάνω από το άνοιγμα του σωλήνα εισαγωγής. Εισάγεται από τον πλευρικό λαιμό του δοχείου της αντιδράσεως, απεσταγμένο νερό ούτως ώστε να φθάσει ο όγκος στα 50 ml περίπου. Αναδεύεται. Για να αποφευχθεί ο σχηματισμός ενοχλητικού αφρού κατά την εισαγωγή του αερίου ρεύματος, προστίθενται μερικές σταγόνες οκτυλικής αλκοόλης (4.18). Τέλος το διάλυμα καθίσταται αλκαλικό με προσθήκη 50 ml κεχορεσμένου διαλύματος ανθρακικού (4.19) και αρχίζει αμέσως να εκδιώκεται από το ψυχρό εναιώρημα η αμμωνία που απελευθερώνεται. Το έντονο ρεύμα του αέρα που είναι αναγκαίο για το σκοπό αυτό (παροχή 31 ανά λεπτό περίπου) καθαρίζεται προηγουμένως διερχόμενο από τις πλυντρίδες που περιέχουν αραιό θειϊκό οξύ και αραιό υδροξείδιο του νατρίου. Αντί να χρησιμοποιηθεί αέρας υπό πίεση, μπορεί επίσης η εργασία να διεξαχθεί με τη βοήθεια κενού (αντλία νερού), υπό την προϋπόθεση να πραγματοποιηθεί επαρκώς στεγανή σύνδεση του δοχείου συλλογής της αμμωνίας με το σωλήνα εισαγωγής. Η έκλυση της αμμωνίας είναι γενικά πλήρης μετά τρεις ώρες. Χρήσιμο είναι πάντως αυτό να εξασφαλίζεται αλλάζοντας τη φιάλη υποδοχής. Όταν η εργασία αυτή τελειώσει, η φιάλη αυτή αποχωρίζεται από τη συσκευή, εκπλένεται το άκρο του σωλήνα εισαγωγής και οι παρειές της φιάλης με λίγο απεσταγμένο νερό. Η περίσσεια του οξέος ογκομετρείται με τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου 0,1 Ν (.20) μέχρις αλλαγής του χρώματος του δείκτη σε γκρίζο (4.29.1).

7.2.5.4. Τυφλό πείραμα

Βλέπε σημείο 7.1.1.3.

7.2.5.5. Έκφραση των αποτελεσμάτων

$$\% \text{ N (αμμωνιακό)} = \frac{(a\text{-}A) \times 0{,}14}{M}$$

όπου:

a = ml τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου 0,1 Ν, που καταναλίσκονται στο τυφλό, το οποίο πραγματοποιείται φέρνοντας ομοίως με σιφώνιο στη φιάλη Erlenmeyer 300 ml της συσκευής (5.2), 50 ml του τιτλοδοτημένου διαλύματος θειϊκού οξέος 0,1 Ν (4.17),

A = ml τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου 0,1 Ν που καταναλίσκονται στην ανάλυση.

M = μάζα του δείγματος σε γραμμάρια που υπάρχει στην κατάλληλη ποσότητα που λαμβάνεται για την ανάλυση.

7.2.6. Άζωτο υπό μορφή ουρίας

7.2.6.1. Μέθοδος με ουρεάση

Με τη βοήθεια σιφωνίου ακριβείας, φέρεται σε ογκομετρική φιάλη 500 ml κατάλληλη ποσότητα του διηθήματος (7.2.1.1 ή 7.2.1.2) που να μην περιέχει πάνω από 250 mg αζώτου υπό μορφή ουρίας. Για να καταβυθιστούν τα φωσφορικά, προστίθεται κορεσμένο διάλυμα υδροξειδίου του βαρίου (4.21) μέχρις ότου η προσθήκη να μην επιφέρει καταβύθιση ιζήματος. Η περίσσεια των ιόντων βαρίου (και των ιόντων ασβεστίου που βρίσκονται ενδεχομένως διαλυμένα), απομακρύνεται στη συνέχεια με τη βοήθεια του διαλύματος 10% ανθρακικού νατρίου (4.22).

Αφήνεται το ίζημα να κατακαθίσει και ελέγχεται αν η καταβύθιση είναι πλήρης. Το διάλυμα συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή, ομογενοποιείται και διηθείται με πτυχωτό ηθμό. Με τη βοήθεια σιφωνίου ακριβείας, λαμβάνονται 50 ml διηθήματος και φέρονται στη φιάλη Erlenmeyer 300 ml της συσκευής (5.3). Το διάλυμα οξινίζεται με υδροχλωρικό οξύ 2 Ν (4.23) μέχρι pH 3, μετρούμενο με πεχάμετρο (5.5). Το pH φέρεται στη συνέχεια στο 5,4 με τη βοήθεια υδροξειδίου του νατρίου 0,1 Ν (4.20).

Για να αποφευχθούν απώλειες αμμωνίας κατά τη διάσπαση με την ουρεάση, η φιάλη Erlenemyer φράσσεται με πώμα εφοδιασμένο με χοάνη με στρόφιγγα και μικρή πλυντρίδα που περιέχει ακριβώς 2 ml τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 0,1 Ν (4.24). Εισάγονται με τη χοάνη 20 ml διαλύματος ουρεάσης (4.25) και αφήνεται σε ηρεμία επί μιά ώρα στους 20-25°C. Με τη βοήθεια σιφωνίου ακριβείας εισάγονται στη συνέχεια 25 ml του τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 0,1 Ν (4.24) στη χοάνη με τη στρόφιγγα, αφήνονται να ρεύσουν μέσα στο διάλυμα και η χοάνη εκπλύνεται στη συνέχεια με λίγο νερό. Το περιεχόμενο του δοχείου προστασίας μεταφέρεται επίσης ποσοτικά στο διάλυμα που περιέχεται στη φιάλη Erlenmeyer. Η περίσσεια του οξέος ογκομετρείται με τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 0,1 Ν(4.20) μέχρι λήψεως pH 5,4 μετρουμένου με πεχάμετρο (5.5).

7.2.6.2. Τυφλό πείραμα

Βλέπε σημείο 7.1.1.3.

7.2.6.3. Έκφραση των αποτελεσμάτων

$$\% \text{ N (υπό μορφή ουρίας)} = \frac{(a\text{-}A) \times 0{,}14}{M}$$

όπου:

a = ml τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου 0,1 Ν, που καταναλίσκονται στο τυφλό, το οποίο πραγματοποιείται ακριβώς υπό τις ίδιες συνθήκες όπως και η ανάλυση.

A = ml τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου 0,1 Ν που καταναλίσκονται στην ανάλυση.

M = μάζα του δείγματος σε γραμμάρια που υπάρχει στην κατάλληλη ποσότητα που λαμβάνεται για την ανάλυση.

Παρατηρήσεις

1. Μετά την καταβύθιση με τα διαλύματα υδροξειδίου του βαρίου και ανθρακικού νατρίου, το διάλυμα συμπληρώνεται διηθείται και εξουδετερώνεται όσο το δυνατό ταχύτερα.

2. Ο έλεγχος του ισοδυνάμου σημείου μπορεί να γίνει επίσης και με το δείκτη (4.29.2), αλλά το σημείο αλλαγής του χρώματος είναι τότε δυσκολότερο να παρατηρηθεί.

7.2.6.4. Σταθμική μέθοδος με ξανθυδρόλη

Με τη βοήθεια σιφωνίου ακριβείας, φέρεται σε ποτήρι ζέσεως 250 ml κατάλληλη ποσότητα του διηθήματος (7.2.1.1. ή 7.2.1.2) που να μην περιέχει πάνω από 20 mg ουρίας. Προστίθενται 40 ml οξικού οξέος (4.14). Το διάλυμα αναδεύεται με γυάλινη ράβδο επί λεπτό. Το ενδεχόμενο ίζημα αφήνεται να κατακαθήσει επί 5 λεπτά. Διηθείται με επίπεδο ηθμό σε ποτήρι ζέσεως 100 ml εκπλύνεται με μερικά ml ξανθυδρόλης (4.26) αναδεύοντας συνεχώς με μια γυάλινη ράβδο. Το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία μέχρι της εμφανίσεως του ιζήματος. Κατά τη στιγμή αυτή αναδεύεται ξανά για 1 ή 2 λεπτά. Αφήνεται σε ηρεμία επί 1 ώρα και μισή. Διηθείται σε γυάλινο ηθμό, ο οποίος έχει προηγουμένως ξηρανθεί και ζυγισθεί βοηθώντας και με μία μικρή πίεση. Εκπλύνεται τρεις φορές με 5 ml αιθανόλης (4.31) χωρίς να χρειάζεται να απομακρυνθεί όλο το οξικό οξύ. Φέρεται στο πυριαντήριο και κρατείται 1 ώρα στους 130° C (η θερμοχρασία να μην υπερβεί τους 145°C). Ο ηθμός αφήνεται να ψυχθεί μέσα σε ξηραντήρα και ζυγίζεται.

7.2.6.5. Έκφραση των αποτελεσμάτων

$$\% \text{ ουρικό + διουρία} = \frac{6{,}67 \times M_1}{M_1}$$

όπου:

m = μάζα του ιζήματος σε γραμμάρια.

M = μάζα του δείγματος σε γραμμάρια, η οποία υπάρχει στην κατάλληλη ποσότητα που λαμβάνεται για τον προσδιορισμό.

Πραγματοποιούνται οι διορθώσεις για το τυφλό. Η διουρία μπορεί γενικά να συνυπολογίζεται στο υπό μορφή ουσίας χωρίς μεγάλο σφάλμα επειδή η περιεκτικότητά της στα σύνθετα λιπάσματα παραμένει σε απόλυτο τιμή χαμηλή.

7.2.6.6. Μέθοδος εκ διαφοράς

Το υπό μορφή ουρίας άζωτο μπορεί να υπολογισθεί επίσης σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα:

Περίπτωση	N υπό μορφή νιτρικών	N υπό μορφή αμμωνιακών	N κυαναμιδικό	N υπό μορφή ουρίας
1	Απόν	Παρόν	Παρόν	(7.2.2.4)-(7.2.5.5. + 7.2.7)
2	Παρόν	Παρόν	Παρόν	(7.2.3.2)-(7.2.5.5. + 7.2.7.)
3	Απόν	Παρόν	Απόν	(7.2.2.4.)-(7.2.5.5.)
4	Παρόν	Παρόν	Απόν	(7.2.3.2.)-(7.2.5.5.)

7.2.7. Κυαναμιδικό άζωτο

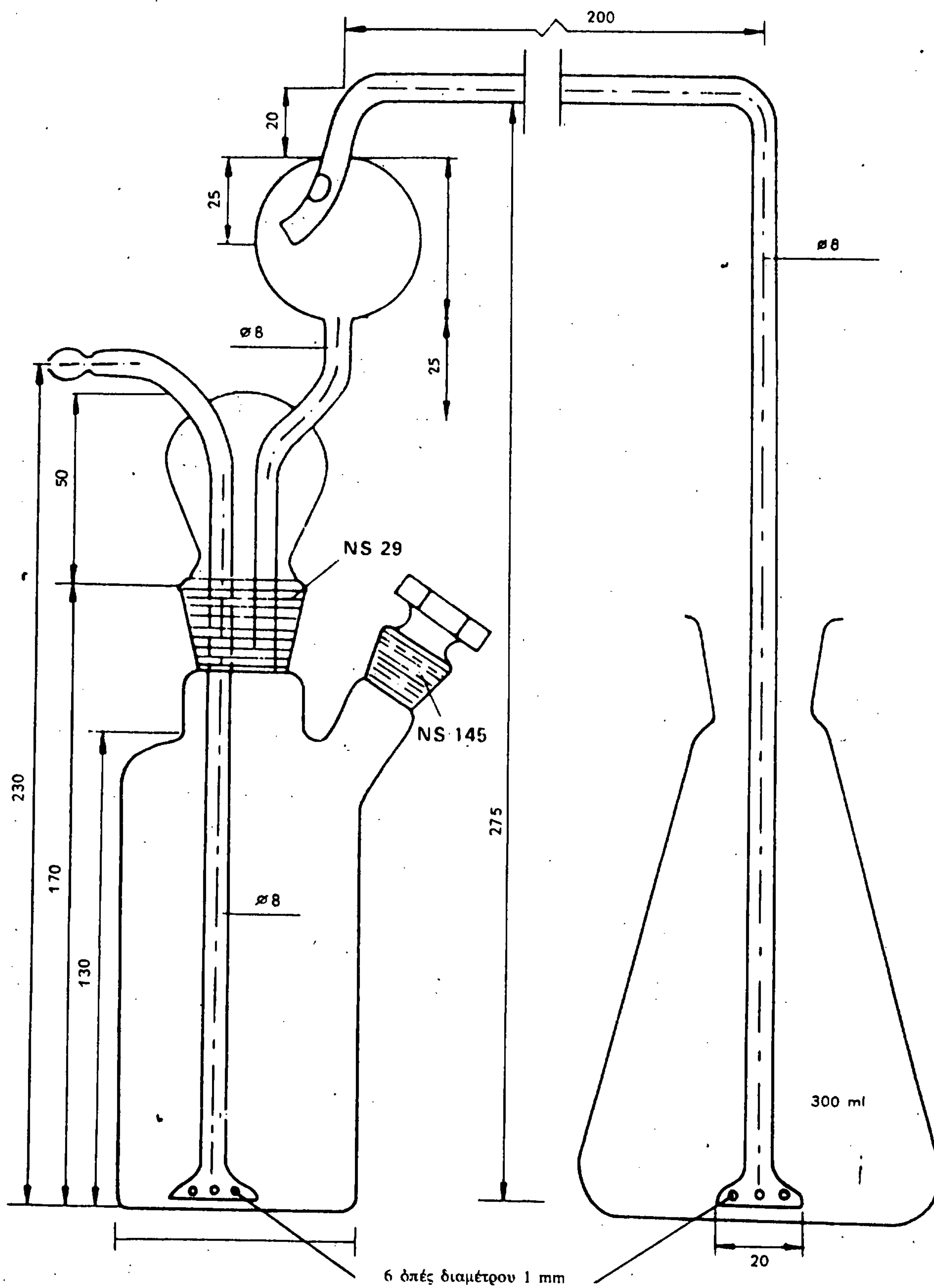
Λαμβάνεται κατάλληλη ποσότητα του διηθήματος (7.2.1.2) που περιέχει 10-30ml κυαναμιδικού αζώτου και φέρεται σε ποτήρι ζέσεως 250 ml

Η ανάλυση συνεχίζεται σύμφωνα με τη μέθοδο 2.4.

8. ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

8.1. Σε ορισμένες περιπτώσεις, μπορεί να υπάρξει μια διαφορά μεταξύ του ολικού αζώτου που λαμβάνεται απ' ευθείας από μια ζύγιση του δείγματος (7.1.) και του ολικού διαλυτού αζώτου (7.2.2.) εν τούτοις, η διαφορά αυτή δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερη από 0,5%. Σε αντίθετη περίπτωση, το λίπασμα περιέχει μορφές αδιαλύτου αζώτου που δεν περιλαμβάνονται στον κατάλογο της οδηγίας 76/116/ΕΟΚ.

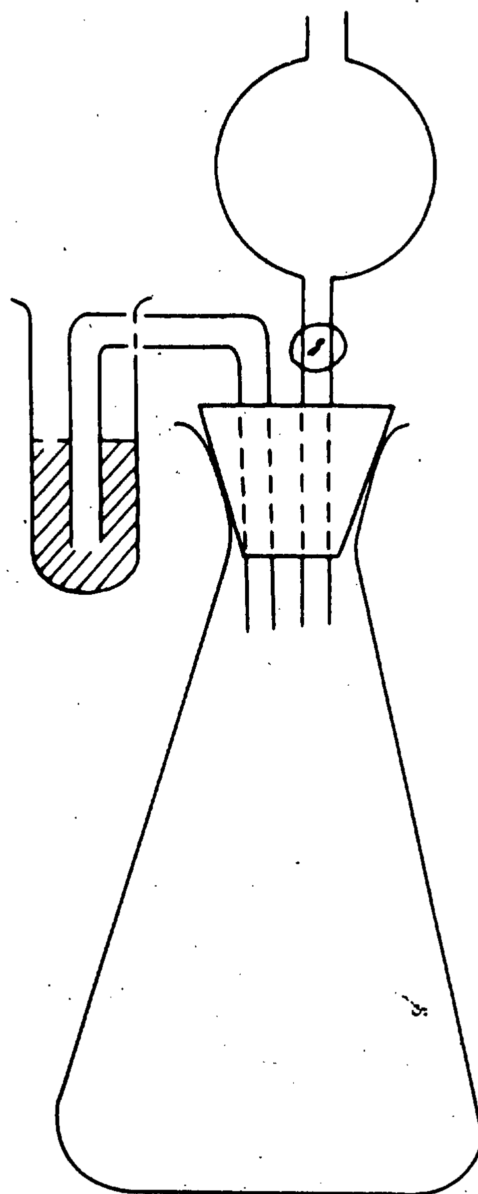
8.2. Πριν από κάθε ανάλυση, ελέγχεται η καλή λειτουργία τω συσκευών και η σωστή εφαρμογή των τεχνικών με ένα πρότυπο διάλυμα που περιέχει τις διάφορες μορφές αζώτου σε αναλογίες παραπλήσιες με εκείνες του δοκιμίου. Το πρότυπο αυτό διάλυμα παρασκευάζεται από τιτλοδοτημένα διαλύματα θειοκυανιούχου καλίου (4.3.) νιτρικού καλίου (4.4.) θειϊκού αμμωνίου (4.5.) και ουρίας (4.6.).



Εἰκόνα 6

Συσκευή γιά τόν προσδιορισμό τοῦ ἀμμωνιακοῦ ἀζώτου

(7.2.5.3)



Εἰκόνα 7

Συσκευή γιά τόν προσδιορισμό τοῦ οὐρικοῦ ἀζώτου
(7.2.6.1)

Μέθοδος 2.6.2.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΜΟΡΦΩΝ ΑΖΩΤΟΥ ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΑΥΤΟΧΡΟΝΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΤΟΥΣ ΣΤΑ ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ ΤΑ ΟΠΟΙΑ ΔΕΝ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΤΟ ΑΖΩΤΟ ΠΑΡΑ ΜΟΝΟ ΥΠΟ ΜΟΡΦΗ ΝΙΤΡΙΚΗ, ΑΜΜΩΝΙΑΚΗ ΚΑΙ ΟΥΡΙΑΣ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρό έχει ως αντικείμενο τον καθορισμό απλοποιημένης μεθόδου προσδιορισμού των διαφόρων μορφών αζώτου στα λιπάσματα τα οποία δεν περιέχουν αυτό παρά μόνο υπο μορφή νιτρική, αμμωνιακή και ουρίας.

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα μέθοδος εφαρμόζεται σε όλα τα λιπάσματα τα οποία προβλέπονται στην οδηγία 76/116/ΕΟΚ τα οποία περιέχουν άζωτο αποκλειστικά υπό μορφή νιτρική, αμμωνιακή και ουρίας.

3. ΑΡΧΗ

Από ένα και το αυτό διάλυμα του δείγματος, προσδιορίζεται σε διαφορετικά κατάλληλα τμήματα:

3.1. Το ολικό άζωτο:

3.1.1. Απουσία νιτρικών, με άμεση εφαρμογή της μεθόδου Kjeldahl στο διάλυμα.

3.1.2. Παρουσία νιτρικών με εφαρμογή της μεθόδου Kjeldahl σε ένα κατάλληλο μέρος αυτού, προερχόμενο από το διάλυμα μετά αναγωγή κατά Ulsch, προσδιοριζομένης της αμμωνίας και στις δύο περιπτώσεις, όπως περιγράφεται στη μέθοδο 2.1

3.2. Το ολικό διαλυτό άζωτο, εκτός από το νιτρικό άζωτο, με εφαρμογή της μεθόδου Kjeldahl μετά από εξάλειψη σε όξινο περιβάλλον του νιτρικού αζώτου με θειϊκό σίδηρο, προσδιοριζομένης της αμμωνίας όπως περιγράφεται στη μέθοδο 2.1.

3.3. Το νιτρικό άζωτο εκ διαφοράς μεταξύ των σημείων 3.1.2 και 3.2 και/ή μεταξύ του ολικού διαλυτού αζώτου (3.1.2) και του αθροίσματος του αμμωνιακού και ουρικού αζώτου (3.4 + 3.5).

3.4. Το αμμωνιακό άζωτο, με μετάθεση της ισορροπίας προς αμμωνία εν ψυχρώ σε αλκαλικό ενδεχομένως περιβάλλον. Η αμμωνία δεσμεύεται από γνωστό όγκο τιτλοδοτημένου διαλύματος θειϊκού οξέος και προσδιορίζεται σύμφωνα με τη μέθοδο 2.1.

3.5. Το υπό μορφή ουρίας άζωτο, είτε:

3.5.1. με μετατροπή, με ουρεάση, σε αμμωνία που ογκομετρείται με τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος,

3.5.2. με ξανθυδρόλη σταθμικά. Η διουρία που συγκαταβυθίζεται μπορεί να συνυπολογισθεί με το υπό μορφή ουρίας άζωτο χωρίς μεγάλο σφάλμα, επειδή η περιεκτικότητα των συνθέτων λιπασμάτων σε διουρία παραμένει γενικά, σε απόλυτη τιμή, χαμηλή, είτε

3.5.3. εκ διαφοράς, σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα:

Περίπτωση	N Νιτρικό	N Αμμωνιακό	N Ουρικό
1	Απόν	Παρόν	(3.1.1) - (3.4)
2	Παρόν	Παρόν	(3.2) - (3.4)

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Απεσταγμένο ή απιονισμένο νερό.

4.1. Θειϊκό κάλιο για ανάλυση.

4.2. Σίδηρος για ανάλυση, ανηγμένος με υδρογόνο (ή καθορισμένη ποσότητα σιδήρου πρέπει να μπορεί να ανάγει τουλάχιστον 50 mg νιτρικού αζώτου.

4.3 Νιτρικό κάλιο για ανάλυση.

4.4. Θειϊκό κάλιο για ανάλυση.

4.5 Ουρία για ανάλυση.

4.6 Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειϊκού οξέος 0,2 N.

4.7 Πυκνό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου. Υδατικό διάλυμα περίπου 30% (P/V) σε NaOH απηλλαγμένο αμμωνιακών.

4.8 Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου 0,2 N απηλλαγμένο ανθρακικών.

4.9 Θειϊκό οξύ ($d_{20} = 1{,}84$).

4.10. Αραιό υδροχλωρικό οξύ 1:1 κατ' όγκο.

4.11. Οξικό οξύ 96 - 100%.

4.12. Θειϊκό οξύ.

Διάλυμα 30% περίπου σε H_2SO_4 (P/V), απηλλαγμένο αμμωνιακών.

4.13. Θειϊκός σίδηρος κρυσταλλικός ($FeSO_4 7H_2O$).

4.14 Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειϊκού οξέος 0,1 N.

4.15. Οχτυλική αλκοόλη.

4.16 Κορεσμένο διάλυμα ανθρακικού καλίου.

4.17 Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου 0,1 N.

4.18 Κορεσμένο διάλυμα υδροξειδίου του βαρίου.

4.19 Διάλυμα ανθρακικού νατρίου 10% (P/V).

4.20 Υδροχλωρικό οξύ 2 N.

4.21. Τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,1 N.

4.22. Διάλυμα ουρεάσης.

Προστίθενται 0,5 mg ενεργού ουρεάσης σε 100 ml απεσταγμένου νερού. Με τη βοήθεια υδροχλωρικού οξέος 0,1 N (4.21), το pH ρυθμίζεται στο 5,4. Το pH μετράται με πεχάμετρο (5.5.).

4.23. Ξανθυδρόλη.

Διάλυμα 5% σε αιθανόλη ή μεθανόλη (4.28) (δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται προϊόντα που παρουσιάζουν ικανή αναλογία αδιαλύτων). Το διάλυμα διατηρείται τρεις μήνες σε καλά πωματισμένο φιαλίδιο, προφυλαγμένο από το φως.

4.24. Καταλύτης.

Οξείδιο του χαλκού (CuO): 0,3 έως 0,4 g κατά προσδιορισμό ή ισοδύναμη ποσότητα θεϊικού χαλκού πενταϋδρίτη δηλαδή 0.95 έως 1,25 g κατά προσδιορισμό.

4.25. Κόκκοι ελαφρόπετρας, πλυμένοι με υδροχλωρικό οξύ και πυρωμένοι.

4.26.1 Μικτός δείκτης.

Διάλυμα Α: Διαλύονται 1 g ερυθρού του μεθυλίου σε 37 ml διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου 0,1 N και συμπληρώνεται μέχρις 1 l με νερό.

Διάλυμα Β: Διαλύεται 1 g κυανού του μεθυλενίου σε νερό και συμπληρώνεται μέχρις 1 l.

Αναμειγνύεται ένας όγκος διαλύματος Α με δύο όγκους διαλύματος Β.

Ο δείκτης αυτός είναι ιώδης σε όξινο διάλυμα, γκρίζος σε ουδέτερο και πράσινος σε αλκαλικό, Χρησιμοποιούνται 0,5 ml (10 σταγόνες) από το διάλυμα αυτό.

4.26.2. Διάλυμα δείκτη ερυθρού του μεθυλίου.

Διαλύονται 0,1 g ερυθρού του μεθυλίου σε 50 ml αιθανόλης 95%. Συμπληρώνεται μέχρι 100 ml με νερό και αν χρειάζεται διηθείται. Ο δείκτης αυτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί (4 έως 5 σταγόνες) αντί του προηγουμένου.

4.27. Δείκτες - χαρτιά.

Ηλιοτροπίου, κυανού της βρωμοθυμόλης (ή άλλα ευαίσθητα σε pH 6 έως 8).

4.28. Αιθανόλη ή μεθανόλη: Διάλυμα 95%.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Συσκευή αποστάξεως βλέπε μέθοδο 2.1.

5.2. Συσκευή για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου σύμφωνα με την αναλυτική τεχνική (7.5.1).

Βλ. μέθοδο 2.6.1. και εικόνα 6.

5.3. Συσκευή για τον προσδιορισμό του υπό μορφή ουρίας αζώτου σύμφωνα με την τεχνική της ουρεάσης (7.6.1.).

Βλ. μέθοδο 2.6.1 και εικόνα 7.

5.4. Μηχανικός περιστροφικός αναδευτήρας 35 - 40 στροφών ανά λεπτό.

5.5. Πεχάμετρο.

5.6. Γυάλινα σκεύη:

- σιφώνια ακριβείας 2, 5, 10, 25, 50 και 100 ml,
- φιάλες Kjeldahl με μακρύ λαιμό, 300 και 500 ml,
- ογκομετρικές φιάλες 100, 250, 500 και 1000 ml,
- ηθμοί γυάλινοι: διάμετρος πόρων 5 έως 15 μm.
- ιγδία.

6. ΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Βλ. μέθοδο 1.

7. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

7.1. Προπαρασκευή του διαλύματος για ανάλυση.

Ζυγίζονται, με προσέγγιση 1mg, 10 g δείγματος και φέρονται σε ογκομετρική φιάλη 500 ml. Προστίθενται στη φιάλη 50 ml νερού και

κατόπιν 20 ml αραιού υδροχλωρικού οξέος (4.10). Αναδεύονται και αφήνονται σε ηρεμία μέχρι να παύσει ενδεχόμενη έκλυση διοξειδίου του άνθρακα. Προστίθενται κατόπιν 400 ml νερού και αναδεύεται επί μισή ώρα με τον αναδευτήρα (5.4.). Συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με νερό, ομογενοποιείται και διηθείται με ξηρό ηθμό σε ένα ξηρό δοχείο.

7.2. Ολικό άζωτο.

7.2.1. Απουσία νιτρικών.

Φέρεται με τη βοήθεια σιφωνίου σε φιάλη Kjeldahl 300 ml, κατάλληλη ποσότητα του διηθήματος (7.1), η οποία περιέχει το ανώτερο 100 mg αζώτου. Προστίθενται 15 ml πυκνού θειϊκού οξέος (4.9), 0,4 g οξειδίου του χαλκού ή 1,25 g θειϊκού χαλκού (4.24) και μερικά τεμάχια γυαλιού για τη ρύθμιση του βρασμού. Θερμαίνεται μετρίως για να αρχίσει η αντίδραση και εν συνεχεία ζωηρότερα μέχρις ότου το υγρό καταστεί άχρουν ή ελαφρώς πρασινωπό και εμφανισθούν σαφώς λευκοί ατμοί. Μετά από ψύξη, το διάλυμα μεταγγίζεται ποσοτικά στη φιάλη αποστάξεως, αραιώνεται μέχρι περίπου τα 500 ml με νερό και προστίθενται μερικοί κόκκοι ελαφρόπετρας (4.25). Συνδέεται η φιάλη με τη συσκευή αποστάξεως (5.1) και ο προσδιορισμός συνεχίζεται όπως περιγράφεται στο σημείο 7.1.1.2 της μεθόδου 2.6.1.

7.2.2. Παρουσία νιτρικών.

Φέρεται με σιφώνιο σε φιάλη Erlenmeyer 500 ml, κατάλληλη ποσότητα διηθήματος (7.1) που να μην περιέχει πάνω από 40 mg νιτρικού αζώτου. Στο στάδιο αυτό της αναλύσεως, η ολική ποσότητα του αζώτου δεν έχει σημασία. Προστίθενται 10 ml θειϊκού οξέος 30% (4.12), 5 g ανηγμένου σιδήρου (4.2) και η φιάλη Erlenmeyer σκεπάζεται αμέσως με μία ύαλο ωρολογίου. Θερμαίνεται ελαφρά μέχρις ότου η αντίδραση γίνει ζωηρή αλλά όχι και ταραχώδης. Τη στιγμή αυτή, η θέρμανση σταματά και αφήνεται σε ηρεμία τουλάχιστον 3 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το υγρό μεταγγίζεται ποσοστικά σε ογκομετρική φιάλη 250 ml. χωρίς να ληφθεί υπόψη ο σίδηρος που δεν διαλύθηκε. Συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με νερό, Ομογενοποιείται προσεκτικά. Φέρεται με σιφώνιο σε φιάλη Kjeldahl 300 ml κατάλληλη ποσότητα που να περιέχει το ανώτερο 100 mg αζώτου. Προστίθενται 15 ml πυκνού θειϊκού οξέος (4.9), 0,4 g οξειδίου του χαλκού ή 1,25 gθειϊκού χαλκού (4.24) και μερικά τεμάχια γυαλιού για τη ρύθμιση του βρασμού. Θερμαίνεται μετρίως για να αρχίσει η αντίδραση και κατόπιν ζωηρότερα μέχρις ότου το υγρό καταστεί άχρουν ή ελαφρώς πρασινωπόν και εμφανισθούν σαφώς λευκοί ατμοί. Αφού ψυχθεί, το διάλυμα μεταγγίζεται ποσοτικά στη φιάλη αποστάξεως, αραιώνεται μέχρι περίπου το 500 ml με νερό και προστίθενται μερικοί κόκκοι ελαφρόπετρας (4.25). Συνδέεται η φιάλη στη συσκευή αποστάξεως (5.1) και ο προσδιορισμός συνεχίζεται όπως περιγράφεται στο σημείο 7.1.1.2 της μεθόδου 2.6.1.

7.2.3. Τυφλός προσδιορισμός.

Πραγματοποιείται τυφλός προσδιορισμός υπό τις ίδιες συνθήκες και λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό του τελικού αποτελέσματος.

7.2.4. Έκφραση του αποτελέσματος.

$$\text{N ολικό \%} = \frac{(\alpha - A) \times 0{,}28}{M}$$

όπου:

α = ml τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου 0,2 N (4.8) που καταναλίσκονται στον τυφλό προσδιορισμό, ο οποίος πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας ομοίως 50 ml τιτλοδοτημένου διαλύματος θειϊκού οξέος 0,2 N (4.6),

A = mlτιτλοδοτημένου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου 0,2 N (4.8) που καταναλίσκονται στην ανάλυση.

M = μάζα του δείγματος σε γραμμάρια που υπάρχει στην κατάλληλη ποσότητα που λαμβάνεται στα σημεία 7.2.1. ή 7.2.2.

7.3. Ολικό άζωτο εκτός από το νιτρικό άζωτο

7.3.1 Ανάλυση

Φέρεται με σιφώνιο σε φιάλη Kjeldahl 300 ml κατάλληλη ποσότητα του διηθήματος (7.1) που δεν περιέχει πάνω από 50 mg αζώτου για προσδιορισμό. Αραιώνεται μέχρι τα 100 ml με νερό, προστίθενται 5g θειϊκού σιδήρου (4.13), 20 ml πυκνού θειϊκού οξέος (4.9) και μερικά τεμάχια γυαλιού για τη ρύθμιση του βρασμού. Θερμαίνεται κατ' αρχή μετρίως και στη συνέχεια η θέρμανση αυξάνεται μέχρις εμφανίσεως λευκών ατμών. Η προσβολή συνεχίζεται επί 15 λεπτά. Η θέρμανση σταματά και εισάγονται 0,4 g οξειδίου του χαλκού ή 1,25 g θειϊκού χαλκού (4.24). Θερμαίνεται ξανά και διατηρείται με λευκούς ατμούς επί 10 - 15 λεπτά. Αφού ψυχθεί το περιεχόμενο της διάλης Kjeldahl μεταγγίζεται ποσοτικά στη φιάλη αποστάξεως της συσκευής (5.1). Αραιώνεται μέχρι τα 500 ml περίπου με νερό και προστίθενται μερικοί κόκκοι ελαφρόπετρας (4.25). Συνδέεται η φιάλη στη συνέχεια στη συσκευή αποστάξεως (5.1) και ο προσδιορισμός συνεχίζεται όπως περιγράφεται στο σημείο 7.1.1.2 της μεθόδου 2.6.1.

7.3.2. Τυφλός προσδιορισμός

Βλ. σημείο 7.2.3.

7.3.3. Έκφραση των αποτελεσμάτων.

$$\text{N ολικό εκτός από νιτρικό \%} = \frac{(\alpha - A) \times 0{,}28}{M}$$

όπου:

α = ml τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου 0,2 N (4.8) που καταναλίσκονται στον τυφλό προσδιορισμό, ο οποίος πραγματοποιείται φέρνοντας με σιφώνιο στον υποδοχέα της συσκευής (5.1) 50 ml επίσης τιτλοδοτημένου διαλύματος θειϊκού οξέος 0,2 N (4.6),

A = ml τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου 0,2 N (4.8) που καταναλίσκονται στην ανάλυση.

M = μάζα του δείγματος σε γραμμάρια που υπάρχει στην κατάλληλη ποσότητα που λαμβάνεται στην παράγραφο 7.3.1.

7.4. Νιτρικό άζωτο

Λαμβάνεται εκ διαφοράς μεταξύ των αποτελεσμάτων:

7.2.4 - (7.5.3. + 7.6.3.),

ή

7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.5),

ή

7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.6),

7.5. Αμμωνιακό άζωτο

7.5.1. Ανάλυση

Φέρεται με σιφώνιο στην ξηρανθείσα φιάλη της συσκευής (5.2), κατάλληλη ποσότητα του διηθήματος (7.1) που περιέχει το ανώτερο 20 mg αμμωνιακού αζώτου. Συνδέεται εν συνεχεία στη συσκευή. Σε φιάλη Erlenmeyer 300 ml φέρονται με σιφώνιο 50 ml ακριβώς τιτλοδοτημένου διαλύματος θειϊκού οξέος 0,1 N (4.14), η ποσότητα που προβλέπεται από το δείκτη 4.26.1 ή 4.26.2 και επαρκής ποσότητα απεσταγμένου νερού ώστε η επιφάνεια του υγρού να βρίσκεται 5 cm περίπου πάνω από την τρύπα του σωλήνα εισαγωγής. Προστίθεται νερό από τον πλευρικό λαιμό του δοχείου αντιδράσεως, μέχρις ότου ο όγκος φθάσει περίπου τα 50 ml. Αναδεύεται. Για να αποφευχθεί ο σχηματισμός ενοχλητικού αφρισμού κατά την εισαγωγή του αερίου ρεύματος προστίθενται μερικές σταγόνες οκτυλικής αλκοόλης (4.15). Το διάλυμα καθίσταται αλκαλικό με προσθήκη 50 ml κορεσμένου διαλύματος ανθρακικού καλίου (4.16) και αρχίζει αμέσως να εκδιώκεται από το ψυχρό εναιώρημα η αμμωνία που απελευθερώνεται. Το αναγκαίο έντονο ρεύμα αέρα (παροχή 31 ανά λεπτό περίπου) καθαρίζεται προηγουμένως περνώντας μέσα από πλυντρίδες που περιέχουν αραιό θειϊκό οξύ και αραιό υδροξείδιο του νατρίου.

Αντί να χρησιμοποιηθεί αέρας υπό πίεση, μπορεί η εργασία να συντελεσθεί επίσης χρησιμοποιώντας κενό υπό την προϋπόθεση ότι οι συνδέσεις της συσκευής είναι στεγανές. Η εκδίωξη της αμμωνίας είναι γενικά πλήρης μετά από 3 ώρες. Εν τούτοις είναι χρήσιμο να διασφαλισθεί τούτο αλλάζοντας φιάλη Erlenmeyer. Αφού τελειώσει η εργασία, αποχωρίζεται η Erlenmeyer από τη συσκευή εκπλύνεται το άκρο του σωλήνα εισαγωγής και οι παρειές της Erlenmeyer με λίγο απεσταγμένο νερό και η περίσσεια του οξέος ογκομετρείται με τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 0,1 N (4.17).

7.5.2. Τυφλός προσδιορισμός

Βλ. σημείο 7.2.3.

7.5.3. Έκφραση των αποτελεσμάτων

$$\text{N\% αμμωνιακό} = \frac{(\alpha - A) \times 0{,}14}{M}$$

όπου:

α = ml τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου 0,1 N (4.17) που καταναλίσκονται στον τυφλό προσδιορισμό ο οποίος πραγματοποιείται φέρνοντας με σιφώνιο στη φιάλη Erlenmeyer 300 ml (5.2) 50 ml επίσης τιτλοδοτημένου διαλύματος θειϊκού οξέος 0,.1 N (4.14),

A = ml τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου 0,1 N (4.17) που καταναλίσκονται στην ανάλυση.

M = μάζα του δείγματος σε γραμμάρια που υπάρχει στην κατάλληλη ποσότητα που λαμβάνεται για την ανάλυση.

7.6. Ουρικό άζωτο

7.1.1. Μέθοδος με ουρεάση

Φέρεται με σιφώνιο σε ογκομετρική φιάλη 500 ml κατάλληλη ποσότητα του διηθήματος (7.1) που να μην περιέχει πάνω από 250 mg ουρικού αζώτου. Για την καταβύθιση των φωσφορικών προστίθεται κατάλληλη ποσότητα χορεσμένου διαλύματος υδροξειδίου του βαρίου (4.18) μέχρις ότου να μην καταβυθίζεται πια ίζημα. Η περίσσεια των ιόντων βαρίου (και ενδεχομένως των διαλελυμένων ιόντων ασβεστίου) εξαλείφεται στη συνέχεια με προσθήκη διαλύματος 10% ανθρακικού νατρίου (4.19). Αφήνεται να κατακαθίσει και ελέγχεται αν η καταβύθιση είναι πλήρης. Συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή, ομογενοποιείται και διηθείται με πτυχωτό ηθμό. Φέρονται με σιφώνια 50 ml του διηθήματος στη φιάλη Erlenmeyer 300 ml της συσκευής (5.3). Οξινίζεται με υδροχλωρικό οξύ 2 N (4.20) μέχρι pH 3, που μετριέται με πεχάμετρο. Το pH φέρεται κατόπιν στο 5,4 με προσθήκη υδροξειδίου του νατρίου 0,1 N (4.17). Για να αποφευχθούν απώλειες αμμωνίας κατά την υδρόλυση με την ουρεάση, η φιάλη φράσσεται με πώμα εφοδιασμένο με στροφιγγοφόρο χωνί και μικρό δοχείο προστασίας που περιέχει 2 ml ακριβώς τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροχλωρικου οξέος 0,1 N (4.21). Προστίθενται με το στροφιγγοφόρο χωνί 20 ml διαλύματος ουρεάσης (4.22) και το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία επί ώρα στους 20 - 25°C. Φέρονται με σιφώνια 25 ml του τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 0,1 N (4.2) στο στροφιγγοφόρο χωνί, αφήνονται να ρεύσουν μέσα στο διάλυμα και το χωνί εκπλένεται με λίγο νερό. Το περιεχόμενο του δοχείου προστασίας μεταφέρεται ποσοστικά στο διάλυμα της Erlenmeyer. Η περίσσεια του οξέος ογκομετρείται με τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 0,1 N (4.17) μέχρις επιτεύξεως pH μετρουμένου με πεχάμετρο ίσου με 5,4

Παρατηρήσεις

1. Μετά την καταβύθιση με τα διαλύματα υδροξειδίου του βαρίου και ανθρακικού νατρίου, συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή, διηθείται και εξουδετερώνεται το ταχύτερο δυνατό.

2. Η ογκομέτρηση μπορεί να πραγματοποιηθεί επίσης και με το δείκτη (4.26), αλλά το σημείο αλλαγής του χρώματος είναι τότε δυσκολότερο να παρατηρηθεί.

7.6.2. Τυφλός προσδιορισμός

Βλ. σημείο 7.2.3.

7.6.3. Έκφραση των αποτελεσμάτων

$$\text{N ουρικό } \% = \frac{(\alpha - A) \times 0,14}{M}$$

όπου:

α = ml τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου 0,1 N (4.17) που καταναλίσκονται στον τυφλό προσδιορισμό, ο οποίος εκτελείται ακριβώς υπό τις ίδιες συνθήκες όπως και η ανάλυση,

A = ml τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου 0,1 N (4.17) που καταναλίσκονται στην ανάλυση,

M = μάζα του δείγματος, εκφραζομένη σε γραμμάρια, που περιέχεται στην κατάλληλη ποσότητα που λαμβάνεται για την ανάλυση.

7.6.4. Σταθμική μέθοδος με ξανθυδρόλη

Φέρεται με σιφώνια σε ποτήρι ζέσεως 100 ml, κατάλληλη ποσότητα του διηθήματος (7.1) που δεν περιέχει περισσότερο από 20 mg ουρίας. Προστίθενται 40 ml οξικού οξέος (4.11). Αναδεύεται με γυάλινη ράβδο επί ένα λεπτό. Το ενδεχόμενο ίζημα αφήνεται να κατακαθίσει για πέντε λεπτά. Διηθείται εκπλύνεται με μερικές σταγόνες οξικού οξέος (4.11) και κατόπιν προστίθεται στο διήθημα, σταγόνα - σταγόνα, 10 ml ξανθυδρόλης (4.23) αναδεύοντας συνεχώς με μια γυάλινη ράβδο. Αφήνεται σε ηρεμία επί μιάμιση ώρα. Διηθείται με γυάλινο ηθμό, που έχει ξηρανθεί και προζυγισθεί, βοηθώντας με μια ελαφρά πίεση. Το ίζημα του ηθμού εκπλύνεται τρεις φορές με 5 ml αιθανόλης (4.28), χωρίς να είναι απαραίτητο να απομακρυνθεί όλο το οξικό οξύ. Φέρεται στο πυριαντήριο και διατηρείται μία ώρα στους 130°C (χωρίς να υπερβεί τους 145°C). Αφήνεται να ψυχθεί μέσα σε ξηραντήρια και ζυγίζεται.

7.6.5. Έκφραση των αποτελεσμάτων

$$\text{N ουρικό } \% = \frac{6,67 \times m}{M}$$

όπου:

m = μάζα του ληφθέντος ιζήματος, σε γραμμάρια.

M = μάζα του δείγματος, εκφραζομένη σε γραμμάρια, που περιέχεται στην κατάλληλη ποσότητα που λαμβάνεται για την ανάλυση.

Πραγματοποιούνται οι διορθώσεις λόγω τυφλού. Η διουρία μπορεί γενικά να συνυπολογισθεί με το ουρικό άζωτο χωρίς μεγάλο σφάλμα, επειδή η περιεκτικότητα των συνθέτων λιπασμάτων σ' αυτή παραμένει σε απόλυτο τιμή χαμηλή.

7.6.6. Μέθοδος εκ διαφοράς.

Το ουρικό άζωτο μπορεί να υπολογισθεί επίσης και με τον παρακάτω πίνακα:

Περίπτωση	N Νιτρικό	N Αμμωνιακό	N Ουρικό
1	Απόν	Παρόν	(7.2.4) – (7.5.3)
2	Παρόν	Παρόν	(7.3.3) – (7.5.3)

8. ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Πριν από κάθε ανάλυση, ελέγχεται η καλή λειτουργία των συσκευών και η σωστή εφαρμογή των τεχνιτών με πρότυπο διάλυμα που περιέχει τις διάφορες μορφές αζώτου σε αναλογίες παραπλήσιες με εκείνες του δοκιμίου. Το πρότυπο αυτό διάλυμα παρασκευάζεται από τιτλοδοτημένα διαλύματα νιτρικού καλίου (4.3), θειϊκού αμμωνίου (4.4) και ουρίας (4.5).

Μέθοδοι 3

ΦΩΣΦΟΡΟΣ

Μέθοδοι 3.1

ΕΚΧΥΛΙΣΕΙΣ

Μέθοδος 3.1.1.

ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΣΕ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΟΞΕΑ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει ως αντικείμενο τον καθορισμό μεθόδου εκχυλίσεως του διαλυτού φωσφόρου σε ανόργανα οξέα.

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα μέθοδος εφαρμόζεται αποκλειστικά στα φωσφορικά λιπάσματα που περιλαμβάνονται στο παράρτημα 1 της οδηγίας 76/116/ΕΟΚ.

3. ΑΡΧΗ

Εκχύλιση του φωσφόρου του λιπάσματος με μίγμα νιτρικού και θειϊκού οξέος.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Απεσταγμένο ή απιονισμένο νερό.

4.1. Θειϊκό οξύ (d_{20} = 1,84).

4.2 Νιτρικό οξύ (d_{20} = 1,40).

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

Συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός.

5.1. Φιάλη Kjeldahl χωρητικότητος τουλάχιστον 500 ml ή φιάλη 250 ml εφοδιασμένη με κάθετο ψυχτήρα.

5.2. Ογκομετρική φιάλη 500 ml.

6. ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Βλ. μέθοδο 1.

7. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

7.1. Δοχίμιο

Ζυγίζοντας με προσέγγιση 0,001 g, 2,5 g προπαρασκευασθέντος δείγματος και το δοκίμιο αυτό εισάγεται σε φιάλη Kjeldahl (5.1).

7.2. Έχχύλιση

Προστίθενται 15 ml νερού και αναδεύεται για να δημιουργηθεί εναιώρημα της ουσίας στο νερό. Προστίθενται 20 ml νιτρικού οξέος (4.2) και με προσοχή 30 ml θειϊκού οξέος (4.1).

Μόλις παύσει η ενδεχόμενη ισχυρή αρχική αντίδραση, το περιεχόμενο της φιάλης φέρεται αργά σε βρασμό όπου και διατηρείται επί 30

λεπτά. Αφήνεται να ψυχθεί και προστίθενται στη συνέχεια, με προσοχή και υπό ανάδευση 150 ml νερού. Φέρεται ξανά σε βρασμό επί 15 λεπτά.

Ψύχεται τελείως και το υγρό μεταγγίζεται ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη 500 ml. Συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή, αναταράσσεται και διηθείται επί ξηρού πτυχωτού ηθμού απηλλαγμένου φωσφορικών, απορρίπτοντας το πρώτο μέρος του διηθήματος.

7.3. Προσδιορισμός

Ο Προσδιορισμός του εκχυλισθέντος φωσφόρου πραγματοποιείται σε κατάλληλη ποσότητα του διαλύματος πού λαμβάνεται κατ' αυτό τρόπο, με τη μέθοδο 3.2.

Μέθοδος 3.1.2

ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΥ ΣΕ ΜΥΡΜΗΚΙΚΟ ΟΞΥ 2% (20 g/l)

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει ως αντικείμενο τον καθορισμό μεθόδου εκχυλίσεως του φωσφόρου του διαλυτού σε μυρμηκικό οξύ 2% (20g/l).

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα μέθοδος εφαρμόζεται αποκλειστικά στα φυσικά μαλακά φωσφορικά.

3. ΑΡΧΗ

Για να διαφοροποιηθούν τα σκληρά φυσικά φωσφορικά από τα μαλακά φυσικά φωσφορικά, η εκχύλιση του φωσφόρου του διαλυτού στο μυρμηκικό οξύ γίνεται υπό καθορισμένες συνθήκες.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΟ

4.1. Μυρμηκικό οξύ 2% (20g/l).

Σημείωση

82 ml μυρμηκικού οξέος συγκεντρώσεως 98-100% d_{20} = 1,22 αραιώνονται μέχρις όγκου 5.1 με απεσταγμένο ή απιονισμένο νερό.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

Συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός.

5.1. Ογκομετρική φιάλη 500 ml (παράδειγμα: φιάλη Stohmann).

5.2. Περιστροφικός αναδευτήρας ταχύτητος 35-40 στροφών ανά λεπτό.

6. ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Βλ. μέθοδο 1.

7. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

7.1. Δοκίμιο

Ζυγίζονται, με προσέγγιση 0,001 g 5 g προπαρασκευασθέντος δείγματος και το δοκίμιο αυτό εισάγεται σε ξηρά ογκομετρική φιάλη 500 ml (5.1).

7.2. Εκχύλιση

Δίνοντας με το χέρι μια συνεχή περιστροφική κίνηση στη φιάλη, προστίθεται μυρμηκικό οξύ 2% (4.1) σε θερμοκρασία 20 ± 1°C μέχρι περίπου 1 cm κάτω από τη χαραγή και στη συνέχεια συμπληρώνεται. Η φιάλη πωματίζεται με τη βοήθεια πώματος από καουτσούκ και αναδεύεται επί 30 λεπτά με πριστροφικό αναδευτήρα κρατώντας τη θερμοκρασία στους 20 ± 2°C (5.2).

Διηθείται με ξηρό πτυχωτό ηθμό απηλλαγμένου φωσφορικών μέσα σε ξηρό γυάλινο δοχείο. Η πρώτη ποσότητα του διηθήματος απορίπτεται.

7.3. Προσδιορισμός

Ο φωσφορικός ανυδρίτης προσδιορίζεται σε κατάλληλη ποσότητα του διηθήματος τελείως διαυγούς, κατά τη μέθοδο 3.2.

Μέθοδος 3.1.3

ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΥ ΣΕ ΚΙΤΡΙΚΟ ΟΞΥ 2% (20 g/l)

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει ως αντικείμενο τον καθορισμό μεθόδου εκχυλίσεως του φωσφόρου του διαλυτού σε κιτρικό οξύ 2% (20g/l).

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα μέθοδος εφαρμόζεται αποκλειστικά σε σκωρίες αποφωσφατώσεως (παράρτημα 1 Α οδηγίας 76/116/ΕΟΚ).

3. ΑΡΧΗ

Εκχύλιση του φωσφόρου του λιπάσματος με διάλυμα κιτρικού οξέος 20g/l υπό καθορισμένες συνθήκες.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΟ

Απεσταγμένο νερό ή απιονισμένο.

4.1. Διάλυμα κιτρικού οξέος 2% (20g/l), παρασκευάζεται με καθαρό κιτρικό οξύ κρυσταλλικό ($C_6H_8O_7H_2O$).

Σημείωση

Η περιεκτικότητα του διαλύματος αυτού σε κιτρικό οξύ ελέγχεται με τιτλοδότηση 10 ml αυτού με τιτλοδοτημένο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 0,1 Ν χρησιμοποιώντας ως δείκτη φαινολαφθαλεΐνη.

Εάν το διάλυμα είναι σωστό, πρέπει να καταναλωθούν 28,55 ml.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Περιστροφικός αναδευτήρας με ταχύτητα 35-40 στροφών ανά λεπτό

6. ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Η Ανάλυση εκτελείται επί προϊόντος που προέρχεται από αρχικό δείγμα που έχει αναμιχθεί προσεκτικά για να εξασφαλισθεί η ομοιογένειά του Βλ. μέθοδο 1.

7. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

7.1. Δοκίμιο

Ζυγίζεται με προσέγγιση 0,001 g, δοκίμιο 5 g και εισάγεται σε ξηρό δοχείο, κυλινδρική ή σφαιρική φιάλη με αρκετά φαρδύ λαιμό, χωρητικότητας τουλάχιστον 600 ml που επιτρέπει τέλεια ανάδευση.

7.2. Εκχύλιση

Προστίθενται 500 ± 1ml διαλύματος κιτρικού οξέος σε θερμοκρασία 20 ± 1°C. Κατά την εισαγωγή των πρώτων ml του αντιδραστηρίου, αναδεύεται ισχυρά με το χέρι για να αποφευχθεί ο σχηματισμός θρόμβων και για να παρεμποδισθεί οποιαδήποτε πρόσφυση της ουσίας στα τοιχώματα. Η φιάλη πωματίζεται με ένα πώμα από καουτσούκ και αναδεύεται με περιστροφικό αναδευτήρια επί 30 λεπτά ακριβώς σε θερμοκρασία 20 ± 2°C.

Διηθείται αμέσως με ξηρό πτυχωτό ηθμό, απηλλαγμένο φωσφορικών, σε ξηρό γυάλινο δοχείο και τα πρώτα 20 ml του διηθήματος απορρίπτονται. Η διήθηση συνεχίζεται μέχρι να ληφθεί επαρκής ποσότητα διηθήματος για τον προσδιορισμό του φωσφόρου.

7.3. Προσδιορισμός

Ο προσδιορισμός του εκχυλισθέντος φωσφόρου πραγματοποιείται σε κατάλληλη ποσότητα του διαλύματος που λαμβάνεται κατ' αυτόν τον τρόπο με τη μέθοδο 3.2.

Μέθοδος 3.1.4

ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΥ ΣΕ ΟΥΔΕΤΕΡΟ ΚΙΤΡΙΚΟ ΑΜΜΩΝΙΟ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει ως αντικείμενο τον καθορισμό μεθόδου εκχυλίσεως του φωσφόρου του διαλυτού σε ουδέτερο κιτρικό αμμώνιο.

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα μέθοδος εφαρμόζεται σε όλα τα λιπάσματα για τα οποία προβλέπεται η διαλυτότητα στο ουδέτερο κιτρικό αμμώνιο (βλ. παράρτημα 1 της οδηγίας 76/116/ΕΟΚ).

3. ΑΡΧΗ

Εκχύλιση του φωσφόρου σε θερμοκρασία 65° C με διάλυμα ουδετέρου κιτρικού αμμωνίου pH = 7,0) υπό καθορισμένες συνθήκες.

Το διάλυμα αυτό πρέπει να περιέχει ανά λίτρο 185 g καθαρού κιτρικού οξέος, κρυσταλλικού, και πρέπει να έχει βάρος 1,09 στους 20°C και pH 7,0.

Το ανδραστήριο παρασκευάζεται κατά τον ακόλουθο τρόπο.

Διαλύονται 370 g καθαρού κρυσταλλικού κιτρικού οξέως ($C_6H_8O_7H_2O$) σε 1,5l περίπου νερού και εξουδετερώνεται σχεδόν με προσθήκη 345 ml διαλύματος υδροξειδίου του αμμωνίου (28-29% NH_3). Εάν η συγκέντρωση της NH_3 είναι κάτω του 28%, προστίθεται η αντίστοιχη μεγαλύτερη ποσότητα διαλύματος υδροξειδίου του αμμωνίου και το κιτρικό οξύ αραιώνεται με αντίστοιχες μικρότερες ποσότητες νερού. Ψύχεται και εξουδετερώνεται επακριβώς. Κρατώντας βυθισμένα μέσα στο διάλυμα τα ηλεκτρόδια ενός πεχαμέτρου, προστίθεται σταγόνα-σταγόνα υπό συνεχή ανάδευση (με μηχανικό αναδευτήρα), το διάλυμα αμμωνίας 28-29% μέχρι της επιτεύξεως pH 7,0 στη θερμοκρασία των 20°C. Στο σημείο αυτό ο όγκος συμπληρώνεται μέχρι τα 2 l και ελέγχεται ξανά το ph. Το αντιδραστήριο διατηρείται σε κλειστό δοχείο και το pH ελέγχεται περιοδικά.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Ποτήρι ξέσεως 2.1

5.2. Πεχάμετρο

5.3. Erlenmeyer 200 ή 250 ml.

5.4. Ογκομετρικές φιάλες 500 ml, μία 2000 ml.

5.5. Υδρόλουτρο ρυθμιζόμενο με θερμοστάτη στους 65° C, εφοδιασμένο με κατάλληλο αναδευτήρα (βλ. εικόνα 8).

6. ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Βλ. μέθοδο 1.

7. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

7.1. Δοκίμιο

Σε φιάλη Erlenmeyer 200 ή 250 ml που περιέχει 100 ml διαλύματος κιτρικού αμμωνίου (4.1) που έχει προθερμανθή στους 150°C, μεταφέρονται 1 ή 3 g λιπάσματος για ανάλυση (βλέπε παραρτήματα I A και I B της οδηγίας 76/116/ΕΟΚ).

7.2. Ανάλυση του διαλύματος

Η φιάλη Erlenmeyer πωματίζεται ερμητικά και αναδεύεται για να διατηρηθεί όσο καλλίτερα γίνεται σε αιώρηση το λίπασμα χωρίς σχηματισμό θρόμβων. Αφαιρείται για μια στιγμή το πώμα για να εξισωθεί ή πίεση και η φιάλη πωματίζεται ξανά. Φέρεται η φιάλη σε υδρόλουτρο για να διατηρείται η θερμοκρασία του περιεχομένου της φιάλης στους 65° C, ακριβώς και προσαρμόζεται στον αναδευτήρα (βλ. εικόνα 8). Κατά την ανάδευση, η επιφάνεια του εναιωρήματος στη φιάλη πρέπει να βρίσκεται σταθερά κάτω από την επιφάνεια του νερού στο υδρόλουτρο([1]). Ρυθμίζεται η μηχανική ανάδευση για να είναι πλήρης η εναιώρηση.

Μετά από ανάδευση μια ώρας ακριβώς, η Erlenmeyer αποσύρεται από το υδρόλουτρο.

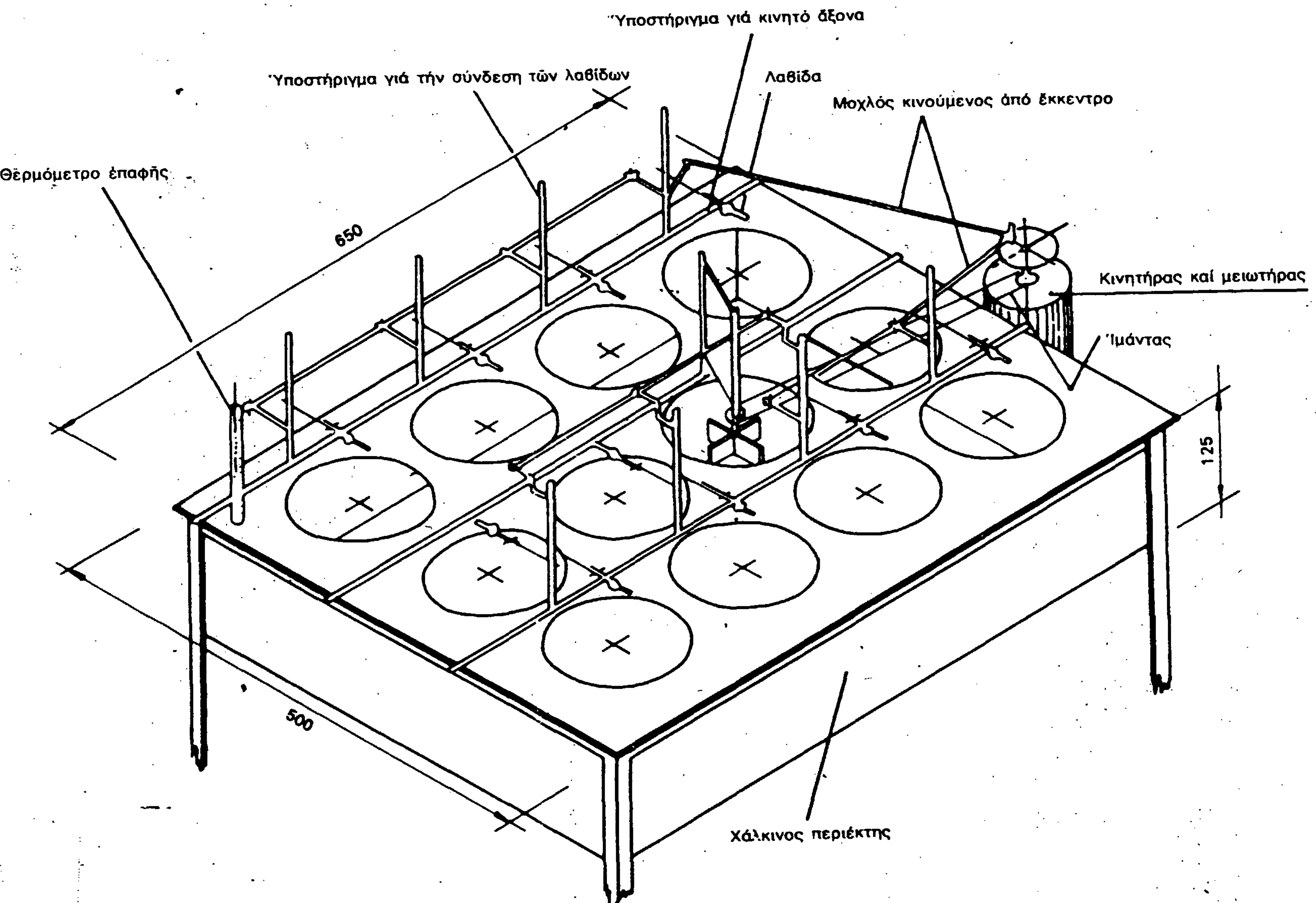
Ψύχεται αμέσως με τρεχούμεν νερό μέχι θερμοκρασία περιβάλλοντος και χωρίς καθυστέρηση, το περιεχόμενο της φιάλης μεταγγίζεται ποσοστικά σε ογκομετρική φιάλη 500 ml με την βοήθεια νερού. Συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με νερό. Ομογενοποιείται προσεκτικά. Διηθείται με ξηρό πτυχωτό ηθμό με μέση ταχύτητα διηθήσεως, απηλλαγμένο φωσφορικών, μέσα σε ξηρό δοχείο, απορρίπτοντας την πρώτη ποσότητα του διηθήματος (50 ml περίπου).

Συλλέγονται στη συνέχεια 100 ml περίου διαυγούς διηθήματος.

7.3. Προσδιορισμός

Στο εχχύλισμα που λαμβάνεται κατ' αυτό τον τρόπο προσδιορίζεται φωσφόρος κατά τη μέθοδο 3.2.

([1]) Ελλείψει μηχανικού αναδευτήρα, η κωνική φιάλη μπορεί να κουνιέται με το χέρι κάθε πέντε λεπτά.


Ὑποστήριγμα γιὰ κινητὸ ἄξονα
Ὑποστήριγμα γιὰ τὴν σύνδεση τῶν λαβίδων
Λαβίδα
Μοχλὸς κινούμενος ἀπὸ ἔκκεντρο
Θερμόμετρο ἐπαφῆς
650
Κινητήρας καὶ μειωτήρας
Ἱμάντας
125
500
Χάλκινος περιέκτης

Εἰκόνα 8

Μέθοδοι 3.1.5

ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΑΛΚΑΛΙΚΟ ΚΙΤΡΙΚΟ ΑΜΜΩΝΙΟ

Μέθοδος 3.1.5.1

Εκχύλιση του διαλυτού του φωσφόρου κατά Petermann στους 65° C

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει ως αντικείμενο τον καθαρισμό μεθόδου εκχυλίσεως ενθερμώ του φωσφόρου του διαλυτού σε αλκαλικό κιτρικό αμμώνιο.

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα μέθοδος εφαρμόζεται αποκλειστικά στο διένυδρο όξινο φωσφορικό ασβέστιο εκ καθιζήσεως ($CaHPO_4.2H_2O$).

3. ΑΡΧΗ

Εκχύλιση του P_2O_5 σε θερμοκρασία 65°C με αλκαλικό διάλυμα κιτρικού αμμωνίου (Petermann) σε καθορισμένες συνθήκες.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Απεσταγμένο ή απιονισμένο νερό με τα ίδια χαρακτηριστικά όπως και το απεσταγμένο.

4.1. Διάλυμα Petermann.

4.2. Χαρακτηριστικά

Κιτρικό οξύ ($C_6H_8O_7.H_2O$): 173 g ανά λίτρο.

Αμμωνιακό διάλυμα: 42 g ανά λίτρο αμμωνιακού αζώτου (εκφραζομένου σε N) pH μεταξύ 9,4 και 9,7.

Παρασκευή από κιτρικό διαμμώνιο

Σε ογκομετρική φιάλη 5.000 ml, διαλύονται 931 g κιτρικού διαμμωνίου (μοριακό βάρος 226,19) σε 3.500 ml περίπου απεσταγμένου νερού. Ενώ αναδεύεται συνεχώς και ψύχεται με τρεχούμενο νερό, προστίθενται μικρές ποσότητες αμμωνιακού διαλύματος. Για παράδειγμα, για d_4^{20}= 0,906 που αντιστοιχεί σε περιεκτικότητα 20,81% κατά βάρος αμμωνιακού αζώτου, πρέπει να χρησιμοποιηθούν 502 ml αμμωνιακού διαλύματος. Ρυθμίζεται η θερμοκρασία στους 20° C και συμπληρώνεται μέχρι 5000 ml με απεσταγμένο νερό.

Παρασκευή από κιτρικό οξύ και αμμωνιακό διάλυμα

Σε δοχείο 5 l περίπου διαλύονται 865 g καθαρού μονοένυδρου κιτρικού οξέος σε 2500 ml περίπου νερού. Το δοχείο τοποθετείται σε ψυχρό υδρόλουτρο και προστίθεται σε μικρές ποσότητες και με συνεχή ανάδευση διάλυμα αμμωνίας με χωνί, το οποίου το κάτω μέρος του στελέχους βυθίζεται στο κιτρικό διάλυμα. Για d_4^{20}= 0,906 που αντιστοιχεί σε περιεκτικότητα 20,81% κατά βάρος αμμωνιακού αζώτου, πρέπει να χρησιμοποιούνται 1 114 ml αμμωνιακού διαλύματος. Ρυθμίζεται η θερμοκρασία στους 20°C, το διάλυμα μεταγγίζεται σε ογκομετρική φιάλη 5.000 ml. Συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με απεσταγμένο νερό και ομογενοποιείται.

Έλεγχος της περιεκτικότητος σε αμμωνιακό άζωτο

Λαμβάνονται 25 ml του διαλύματος, εισάγονται σε ογκομετρική φιάλη 250 ml και το διάλυμα συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με απεσταγμένο νερό. Ομογενοποιείται. Λαμβάνονται 25 ml από το διάλυμα αυτό και προσδιορίζεται η περιεκτικότητα σε αμμωνιακό άζωτο σύμφωνα με τη μέθοδο 2.1. Αν το διάλυμα είναι σωστό πρέπει να χρησιμοποιηθούν 15 ml θειϊκού οξέος 0,5 N. Έστω n ο αριθμός των ευρεθέντων ml.

Εάν η περιεκτικότητα σε αμμωνιακό άζωτο είναι μεγαλύτερη των 42 g/l η αμμωνία μπορεί να εκδιωχθεί με ένα ρεύμα αδρανούς αερίου ή μέτρια θέρμανση για να έλθει το pH στα 9,7. Πραγματοποιείται δεύτερος έλεγχος.

Εάν η περιεκτικότητα σε αμμωνιακό άζωτο είναι μικρότερη από 42 g/l θα πρέπει να προστεθεί μία μάζα αμμωνιακού διαλύματος:

$$P = (42 - n \times 2,8) \times \frac{500}{20,81} g$$

ήτοι όγκος $V = \frac{M}{0,906}$ στους 20°C.

Εάν V είναι μικρότερος των 25 ml προστίθενται απευθείας στη φιάλη των 5 l με μία μάζα V × 0,173 g κονιοποιημένου κιτρικού οξέος.

Εάν V μεγαλύτερος από 25 ml, πρέπει να παρασκευασθεί ένα καινούργιο λίτρο αντιδραστηρίου υπό τις ακόλουθες συνθήκες.

Ζυγίζονται 173 g κιτρικού οξέος.

Ζυγίζονται 173 g κιτρικό οξέος. Διαλύονται σε 500 ml νερού. Προστίθενται με τις παραπάνω αναφερθείσες προφυλάξεις 225 + V × 1206 ml αμωνιακού διαλύματος που χρησίμευε για την παρασκευή των 5 ml αντιδραστηρίου. Συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με νερό και ομογενοποιείται.

Το λίτρο αυτό αναμιγνύεται με τα 4975 ml που πρασκευάσθηκαν προηγουμένως.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Υδρόλουτρο που επιτρέπει τη διατήρηση της θερμοκρασίας στους 65 ± 1°C.

5.2. Ογκομετρική φιάλη 500 ml, που έχει πάνω από την χαραγή αρκετό χώρο για την καλή ανάδευση του υγρού (παράδειγμα: φιάλη Stohmann).

6. ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Βλ. μέθοδο 1.

7. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

7.1. Δοκίμιο

Ζυγίζεται με προσέγγιση 0,001 g δοκίμιο 1 g από το προπαρασκευασθέν δείγμα και εισάγεται στην ογκομετρική φιάλη 500 ml (5.2).

7.2. Εκχύλιση

Προστίθεται 200 ml αλκαλικού διαλύματος κιτρικού αμμωνίου (4.1). Η φιάλη πωματίζεται και αναδεύεται ισχυρά με το χέρι για να αποφευχθεί ο σχηματισμός θρόμβων, για να παρεμποδισθεί οποιαδήποτε πρόσφυση της ουσίας στα τοιχώματα.

Η φιάλη τοποθετείται στο υδρόλουτρο που είναι ρυθμισμένο στους 65°C(5.1) και αναδεύεται κάθε 5 λεπτά κατά τη διάρκεια της πρώτης μισής ώρας. Μετά από κάθε ανάδευση αφαιρείται το πώμα για να εξισωθεί η πίεση. Η επιφάνεια του νερού στο υδρόλουτρο πρέπει να βρίσκεται πάνω από την επιφάνεια του διαλύματος στη φιάλη. Η φιάλη αφήνεται μία ώρα ακόμη στο υδρόλουτρο στους 65° C και αναδεύεται κάθε 10 λεπτά. Αποσύρεται η φιάλη από το υδρόλουτρο, ψύχεται μέχρι τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος (περίπου 20°C), συμπληρώνεται μέχρι τα 500 ml με απεσταγμένο νερό, αναμιγνύεται και διηθείται επί ξηρού πτυχωτού ηθμού απηλλαγμένου φωσφορικών, απορρίπτοντας την πρώτη ποσότητα του διηθήματος.

7.3. Προσδιορισμός

Ο προσδιορισμός του εχυλισθέντος φωσφόρου πραγματοποιείται σε κατάλληλη ποσότητα του διαλύματος που λαμβάνεται κατ' αυτόν τον τρόπο με τη μέθοδο 3.2.

Μέθοδος 3.1.5.2

Έχύλιση του διαλυτού φωσφόρου κατά Petermann, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει ως αντικείμενο τον καθορισμό μεθόδου εκχυλίσεως εν ψυχρώ του φωσφόρου του διαλυτού σε διάλυμα αλκαλικού κιτρικού αμμωνίου.

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα μέθοδος εφαρμόζεται αποκλειστικά στα διασπασμένα φωσφορικά.

3. ΑΡΧΗ

Εκχύλιση του φωσφόρου σε θερμοκρασία περίπου 20° C με αλκαλικό διάλυμα κιτρικού αμμωνίου (Petermann) σε καθορισμένες συνθήκες.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Βλ. μέθοδο 3.1.5.1.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Ογκομετρική φιάλη 250 ml με αρκετό χώρο πάνω από τη χαραγή για την καλή ανάδευση του υγρού (παράδειγμα: φιάλη Stohmann).

5.2. Περιστροφικός αναδευτήρας, με ταχύτητα 35-40 στροφών ανά λεπτό.

6. ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Βλ. μέθοδο 1.

7. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

7.1. Δοκίμιο

Ζυγίζεται με προσέγγιση 0,001 g δοκίμιο 2,5 g προπαρασκευασθέντος δείγματος και εισάγεται σε ογκομετρική φιάλη 250 ml (5.1).

7.2. Εκχύλιση

Προστίθεται λίγο διάλυμα Petermann στους 20° C, αναδεύεται πολύ γρήγορα για να αποφευχθεί ο σχηματισμός θρόμβων και για να παρεμποδισθεί κάθε πρόσφυση της ουσίας στα τοιχώματα. Συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με διάλυμα Petermann και η φιάλη πωματίζεαι με πώμα από καουτσούχ.

Αναδεύεται στη συνέχεια επί δύο ώρες με περιστροφικό αναδευτήρα (5.2). Διηθείται αμέσως με ξηρό πτυχωτό ηθμό, απηλλαγμένο φωσφορικών, μεσα σε ξηρό δοχείο απορρίπτοντας την πρώτη ποσότητα του διηθήματος.

73. Προσδιορισμός

Ο προσδιορισμός του εχυλισθέντος φωσφόρου πραγματοποιείται σε κατάλληλη ποσότητα του διαλύματος που λαμβάνεται κατ' αυτόν τον τρόπο, με την μέθοδο 3.2.

Μέθοδος 3.1.5.3

Έχύλιση του φωσφόρου του διαλυτού στο αλκαλικό κιτρικό αμμώνιο Joulie

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει ως αντικείμενο τον καθορισμό μεθόδου εχυλίσεως του φωσφόρου του διαλυτού στό αλκαλικό αμμώνιο Joulie.

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα μέθοδος εφαρμόζεται σε όλα τα απλά ή σύνθετα φωσφορικά λιπάσματα στα οποία ο φωσφορικός ανυδρίτης βρίσκεται υπό αργιλοασβεστούχο μορφή.

3. ΑΡΧΗ

Εχύλιση σε θερμοκρασία πλησίον 20° C υπό συνθήκες καλώς καθορισμένες, και ενδεχομένως, παρουσία οξίνης, με αλκαλικό διάλυμα κιτρικού αμμωνίου καθορισμένου τύπου.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Απεσταγμένο ή απιονισμένο πλήρως νερό.

4.1. Αλκαλικό διάλυμα κιτρικού αμμωνίου κατά Joulie.

Το διάλυμα αυτό περιέχει 400 g κιτρικού οξέος και 153 g NH_3 ανά λίτρο. Η περιεκτικότητά του σε ελεύθερη αμμωνία είναι περίπου 55g/l. Μπορεί να παρασκευασθεί με μία από τις παρακάτω τεχνικές.

4.1.1. Σε ογκομετρική φιάλη 1l εφοδιασμένη με πώμα, διαλύονται 400 g καθαρού κιτρικού οξέος ($C_6H_8O_7.H_2O$) σε 600 ml περίπου διαλύματος αμμωνίας (d_{20} = 0,925 ήτοι 200 g NH_3 ανά λίτρο). Το κιτρικό οξύ προστίθεται με διαδοχικές προσθήκες 50 έως 80 g και υπό ψύξη για να μην υπερβεί η θερμοκρασία τους 50°C. Συμπληρώνεται μέχρις όγκου 1000 ml με διάλυμα αμμωνίας.

4.1.2. Σε ογκομετρική φιάλη 1.000 ml, διαλύονται 432 g κιτρικού διαμμωνίου καθαρού ($C_6H_{14}N_2O_7$). Προστίθεντα 440 ml αμμωνιακού διαλύματος (D_{20} = 0,925). Συμπληρώνεται μέχρις όγκου 1.000 ml με νερό.

Σημείωση

Έλεγχος της περιεκτικότητος σε ολική αμμωνία.

Λαμβάνονται 10 ml από το κιτρικό διάλυμα. Φέρονται σε φιάλη 250 ml. Συμπληρώνεται μέχρις όγκου 250 ml με απεσταγμένο νερό. Λαμβάνονται 25 ml και το αμμωνιακό άζωτο προσδιορίζεται σύμφωνα με τη μέθοδο 2.1.

1 ml H_2SO_4 0,5 N = 0,008516 g NH_3

Στις συνθήκες αυτές, το αντιδραστήριο θεωρείται ως σωστό όταν ο αριθμός των ml που βρίσκεται κατά την ογκομέτρηση είναι μεταξύ 17,7 και 18.

Αν όχι πρέπει να προστεθούν 4,25 ml διαλύματος αμμωνίας (d_{20} = 0,925) ανά 0,1 ml κάτω των 18 ml που αναφέρονται παραπάνω.

4.2. Υδροξυ-8-κινολίνη (οξίνη) σε σκόνη.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Μικρό ιγδίο από γυαλί ή πορσελάνη και ύπερος.

5.2. Ογκομετρικές φιάλες 500 ml, ελεγχόμενες περιοδικά.

5.3. Ογκομετρική φιάλη 1000 ml.

5.4 Περιστροφικός αναδευτήρας ταχύτητας 35 - 40 στροφών ανά λεπτό.

6. ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Βλ. μέθοδο 1.

7. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

7.1. Δοκίμιο

1 g προπαρασκευασθέντος λιπάσματος, ζυγισθέν με προσέγγιση 0,0005 g φέρεται σε μικρό ιγδίο. Προστίθενται χαμμιά δεκαριά σταγόνες κιτρικού διαλύματος (4.1) για να διαβραχεί και λειοτριβείται πολύ προσεχτικά με τον ύπερο.

7.2. Εχύλιση

Προστίθενται 20 ml κιτρικού διαλύματος (4.1) και διαλύεται η πάστα αυτή στο υγρό αυτό. Αφήνεται σε ηρεμία ένα λεπτό περίπου.

Το υγρό αποχέεται μέσα στην ογκομετρική φιάλη των 500 ml αποφεύγοντας να παρασυρθούν τα μέρη που θα μπορούσαν να έχουν ξεφύγει από την προηγούμενη υγρή λειοτρίβηση. Το υπόλοιπο λειοτριβείται ξανά και η εργασία επαναλαμβάνεται τέσσερις φορές ούτως ώστε όλο το υλικό να έχει μεταφερθεί στη φιάλη με την πέμπτη φορά.

Η ολική ποσότητα του κιτρικού διαλύματος που χρησιμοποιείται για τις εργασίες αυτές πρέπει να είναι περίπου 100 ml. Το ιγδίο και ο ύπερος εκπλένονται πάνω από την ογκομετρική φιάλη με 40 ml απεσταγμένου νερού. Η πωματισμένη φιάλη αναδεύεται μηχανικά επί 3 ώες (5.4).

Αφήνεται σε ηρεμία για 15 - 16 ώρες και η ανάδευση επαναλαμβάνεται με τις αυτές συνθήκες επί 3 ώρες. Η θερμοκρασία καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας διατηρείται στους 20 ± 2°C.

Συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με απεσταγμένο νερό. Διηθείται με ξηρό ηθμό, απορρίπτονται τα πρώτα ml του διηθήματος και το διαυγές διήθημα συλλέγεται σε ξηρή φιάλη.

7.3. Προσδιορισμός

Ο προσδιορισμός του εχυλισθέντος φωσφόρου πραγματοποιείται σε κατάλληλη ποσότητα του διαλύματος που λαμβάνεται κατ' αυτόν τον τρόπο με τη μέθοδο 3.2.

8. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Η χρησιμοποίηση οξίνης καθιστά δυνατή την εφαρμογή της μεθόδου αυτής στα λιπάσματα που περιέχουν μαγνήσιο. Η χρησιμοποίηση αυτή συνιστάται όταν η σχέση των περιεκτικοτήτων σε μαγνήσιο και σε φωσφορικό ανυδρίτη είναι μεγαλύτερη του 0,03 (Mg/P_2O_5 — 0,03). Στην περίπτωση αυτή, προστίθενται 3 g οξίνης στο διαβραχέν δοκίμιο. Η χρήση οξίνης απουσία μαγνησίου δεν μπορεί εξάλλου να διαταράξει μεταγενέστερα τον προσδιορισμό. Σε περίπτωση απουσίας μαγνησίου είναι εν τούτοις δυνατόν να μη χρησιμοποιηθεί οξίνη.

Μέθοδος 3.1.6

ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΤΟΥ ΥΔΑΤΟΔΙΑΛΥΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει ως αντικείμενο τον καθορισμό μεθόδου εκχυλίσεως του υδατοδιαλυτού φωσφόρου.

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα μέθοδος εφαρμόζεται σε όλα τα λιπάσματα συμπεριλαμβανομένων και των συνθέτων λιπασμάτων, για τα οποία προβλέπεται ο προσδιορισμός του φωσφόρου.

3. ΑΡΧΗ

Εχύλιση με νερό υπό ανάδευση στον αναδευτήρα υπό καθορισμένες συνθήκες.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΟ

Απεσταγμένο νερό ή απιονισμένο με τα ίδια χαρακτηριστικά όπως και το απεσταγμένο.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Ογκομετρική φιάλη 500 ml, με αρκετό χώρο πάνω από τη χαραγή για την καλή ανάδευση του υγρού (παράδειγμα: φιάλη Stohmann).

5.2 Περιστροφικός αναδευτήρας ταχύτητος 35 - 40 στροφών ανά λεπτό.

6. ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Βλ. μέθοδο 1.

7. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

7.1. Δοκίμιο

Ζυγίζονται με προσέγγιση 0,001 g, 5g προπαρασκευασθέντος δείγματος και εισάγονται στην ογκομετρική φιάλη των 500 ml (5.1).

7.2. Εχύλιση

Προστίθενται στη φιάλη 450 ml νερού θερμοκρασίας 20 - 25°C. Αναδεύεται με τον περιστροφικό αναδευτήρα (5.2) επί τριάντα λεπτά. Συμπληρώνεται στη συνέχεια μέχρι τη χαραγή με νερό.

Ομογενοποιείται προσεκτικά με ανάδευση και διηθείται με πτυχωτό ξηρό ηθμό, απηλλαγμένο φωσφορικών, μέσα σε ξηρό δοχείο.

7.3 Ο προσδιορισμός του εκχυλισθέντος φωσφόρου πραγματοποιείται σε κατάλληλη ποσότητα του διαλύματος που λαμβάνεται κατ' αυτόν τον τρόπο με την μέθοδο 3.2

Μέθοδος 3.2

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΘΕΝΤΟΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

(Σταθμική μέθοδος με φωσφορομολυβδαινική κινολίνη)

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει αντικείμενο τον καθαρισμό μεθόδου προσδιορισμού του φωσφόρου στα εχχυλίσματα λιπασμάτων.

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα μέθοδος εφαρμόζεται σε όλα τα εχχυλίσματα λιπασμάτων (1), που χρησιμεύουν στον προσδιορισμό των διαφόρων μορφών φωσφόρου.

3. ΑΡΧΗ

Μετά από ενδεχόμενη υδρόλυση των μορφών του φωσφόρου (1) εκτός από τα ορθοφωσφορικά, τα ορθοφωσφορικά ιόντα καθιζάνουν σε όξινο περιβάλλον υπό μορφή φωσφορομολυβδαινική κινολίνης.

Μετά διήθηση και έκπλυση, το ίζημα ξηραίνεται στους 250°C και ζυγίζεται.

Υπό τις καθορισμένες συνθήκες, καμμία παρενοχλητική δράση δεν αναπτύσσεται από τις ενώσεις που μπορούν να παρευρίσκονται στο διάλυμα (ανόργανα οξέα και οργανικά οξέα, ιόντα αμμωνίου, διαλυτά πυριτικά κ.λπ.), αν χρησιμοποιείται για την καταβύθιση, αντιδραστήριο με βάση μολυβδαινικό νάτριο ή μολυβδαινικό αμμώνιο.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Απεσταγμένο ή απιονισμένο νερό.

4.1. Καθαρό πυκνό νιτρικό οξύ (d_{20} = 1,40).

4.2. Παρασκεύασμα του αντιδραστηρίου.

4.2.1. Παρασκευή του αντιδραστηρίου με βάση μολυβδαινικό νάτριο.

Διάλυμα Α: Διαλύονται 70 g μολυβδαινικού νατρίου (διενύδρου) για ανάλυση σε 100 ml απεσταγμένου νερού.

Διάλυμα Β: Διαλύονται 60 g κιτρικού οξέος καθαρού μονοενύδρου σε 100 ml νερού απεσταγμένου και προστίθενται 85 ml πυκνού νιτρικού οξέος (4.1).

Διάλυμα Γ: Προστίθενται υπό ανάδευση, το διάλυμα Α στο διάλυμα Β για να ληφθεί το διάλυμα Γ.

Διάλυμα Δ: Σε 50 ml απεσταγμένου νερού, προστίθενται 35 ml πυκνού νιτρικού οξέος (4.1) κατόπιν 5 ml καθαρής κινολίνης προσφάτως απεσταγμένης. Προστίθεται το διάλυμα αυτό στο διάλυμα Γ, ομογενοποιείται προσεκτικά και αφήνεται σε ηρεμία επί μια νύκτα στο σκοτάδι. Κατόπιν συμπληρώνεται μέχρι τα 500 ml με απεσταγμένο νερό, ομογενοποιείται ξανά και διηθείται με διηθητικό χωνί (βλέπε σημείο 5.6).

4.2.2. Παρασκευή του αντιδραστηρίου με βάση μολυβδαινικό αμμώνιο.

Διάλυμα Α: Διαλύονται 100 g μολυβδαινικού αμμωνίου για ανάλυση θερμαίνοντας ήπια κάι αναδεύοντας από καιρού σε καιρό σε 300 ml απεσταγμένου νερού.

Διάλυμα Β: Διαλύονται 120 g καθαρού μονοενύδρου κιτρικού οξέος σε 200 ml νερού απεσταγμένου και προστίθενται 170 ml πυκνού νιτρικού οξέος (4.1).

Διάλυμα Γ: Σε 70 ml πυκνού νιτρικού οξέος (4.1) προστίθενται 10 ml καθαρής κινολίνης προσφάτως απεσταγμένης.

Διάλυμα Δ: Προστίθεται αργά, αναδεύοντας καλά, το διάλυμα Α στο διάλυμα Β. Αφού το προκύπτον διάλυμα ομογενοποιηθεί προσεκτικά προστίθεται στο μίγμα αυτό το διάλυμα Γ και συμπληρώνεται μέχρι 1.1. Αφήνεται σε ηρεμία επί δύο ημέρες στο σκοτάδι και διηθείται επί διηθητικού χωνιού (βλέπε σημείο 5.6).

Τα αντιδραστήρια 4.2.1 και 4.2.2 είναι ισοδύναμης εφαρμογής: και τα δύο πρέπει να διατηρούνται στο σκοτάδι μέσα σε φιάλες από πολυαιθυλένιο κλεισμένες ερμητικά.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Φιάλη Erlenmeyer 500 ml πλατύλαιμη.

5.2. Σιφώνια ακριβείας 10, 25 και 50 ml.

5.3. Γυάλινος ηθμός με διάμετρο πόρων 5 έως 20 μ.

5.4. Φιάλη διηθήσεως υπό κενό.

5.5. Πυριαντήριο ρυθμιζόμενο στους 250 ± 10°C.

5.6. Διηθητικό χωνί από φρυγμένο γυαλί με διάμετρο πόρων 5 έως 20 μ.

6. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

6.1. Παρασκευή του διαλύματος

Λαμβάνεται με τη βοήθεια σιφωνίου ακριβείας κατάλληλη ποσότητα του εχχυλίσματος του λιπάσματος (βλέπε πίνακα 2) που περιέχει 0,010 g περίπου P_2O_5 και εισάγεται σε φιάλη Erlenmeyer 500 ml. Προστίθενται 15 ml πυκνού νιτρικού οξέος (2) (4.1) και αραιώνεται με νερό μέχρι τα 100 ml περίπου.

Πίνακας 2

Προσδιορισμός των καταλλήλων ποσοτήτων των φωσφορικων διαλυμάτων για την καταβύθιση της φωσφορομολυβδαινικής κινολίνης

$\%P_2O_5$ στο λίπασμα	% P στο λίπασμα	Δοκίμιο g	Αραίωση (σε ml)	Δείγμα ml	Αραίωση (σε ml)	Δείγμα για την καταβύθιση (ml)	Συντελεστής «F» μετατροπής της φωσφορομολυβδαινικής κινολίνης σε $\%P_2O_5$	Συντελεστής «F» μετατροπής της φωσφορομολυβδαινικής κινολίνης σε $\%P_2O_5$
5 - 10	2,2-4,4	1	500	—	—	50	32,074	13,984
		5	500	—	—	10	32,074	13,984
10 - 25	4,4-11,0	1	500	—	—	25	64,148	27,968
		5	500	50	500	50	64,148	27,968
+ 25	+ 11	1	500	—	—	10	160,370	69,921
		5	500	50	500	25	128,296	55,937

6.2. Υδρόλυση

Εάν υπάρχει φόβος για την προστασία μεταφωσφορικών, πυροφωσφορικών ή πολυφωσφορικών στο διάλυμα, πραγματοποιείται υδρόλυση κατά τον ακόλουθο τρόπο:

Το περιεχόμενο της φιάλης Erlenmeyer φέρεται σε ήπιο βρασμό και διατηρείται μέχρι η υδρόλυση να είναι πλήρης (γενικά μία ώρα). Δίνεται προσοχή στην αποφυγή απωλειών από εκτινάξεις καθώς επίσης και στην υπερβολική εξάτμιση που θα μείωνε τον αρχικό όγκο πάνω από το μισό, με τη χρησιμοποίηση π.χ. συστήματος καθέτου ψυκτήρα. Μετά το τέλος της υδρολύσεως, ο όγκος επαναφέρεται στο αρχικό με απεσταγμένο νερό.

6.3. Προζύγιση του ηθμού.

Ξηραίνεται ο ηθμός (5.3) επί δεκαπέντε λεπτά μέσα στο πυριαντήριο (5.5) σε θερμοκρασία 250 ± 10°C. Προζυγίζεται μετά από ψύξη μέσα σε ξηραντήρα.

6.4. Καταβύθιση

Το όξινο διάλυμα που περιέχεται στην φιάλη Erlenmeyer θερμαίνεται μέχρις ενάρξεως βρασμού, και κατόπιν προβαίνουμε στην καταβύθιση της φωσφορομολυβδαινικής κινολίνης προσθέτοντας σταγόνα - σταγόνα και υπό συνεχή ανάδευση 40 ml αντιδραστηρίου (4.2.1 ή 4.2.2) (3). Τοποθετείται η Erlenmeyer σε βράζον υδρόλουτρο επί δεκαπέντε λεπτά αναδεύοντας από καιρού σε καιρό. Μπορεί να διηθηθεί αμέσως ή μετά από ψύξη.

---

(1) Φωσφόρος διαλυτός στα ανόργανα οξέα, φωσφόρος διαλυτός στο νερό σε διαλύματα κιτρικού αμμωνίου, φωσφόρος διαλυτός σε κιτρικό οξύ 2% και φωσφόρος διαλυτός στο μυρμηκικό οξύ 2%.

(2) Εικοσιένα ml όταν το διάλυμα για καθίζηση περιέχει περισσότερα από 15 ml κιτρικού διαλύματος (ουδετέρου κιτρικού, αλκαλικού κιτρικού Petermann ή Joulie.

(3) Για καταβύθιση από διαλύματα φωσφορικών που περιέχουν πάνω από 15 ml κιτρικού διαλύματος (ουδέτερο Pelermann ή Joulie) και που έχουν οξινισθεί με 21 ml πυκνού νιτρικού οξέος, χρησιμοποιούνται 80 ml αντιδραστηρίου.

6.5. Διήθηση και έκπλυση.

Διηθείται μεταγγίζοντας υπό κενό. Εκπλύνεται το ίζημα στην Erlenmeyer με 30 ml νερού. Το διάλυμα μεταγγίζεται και διηθείται. Η εργασία αυτή επαναλαμβάνεται πέντε φορές. Το υπόλοιπο του διηθήματος μεταφέρεται ποσοτικά στον ηθμό με μικρές προσθήκες νερού από υδροβολέα. Πλένεται τέσσερις φορές με 20 ml νερού συνολικά προσθέτοντας το νερό της εκπλύσεως μόνο μετά από πλήρη πρακτικώς διήθηση. Το ίζημα στεγνώνεται καλά.

6.6. Ξήρανση και ζύγιση

Το εξωτερικό του ηθμού σκουπίζεται με διηθητικό χαρτί. Τοποθετείται ο ηθμός αυτός σε πυριαντήριο (5.5) και διατηρείται μέχρις επιτεύξεως σταθερού βάρους σε θερμοκρασία 250±10°C (γενικώς δεκαπέντε λεπτά). Αφήνεται να ψυχθεί μέσα στον ξηραντήρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ζυγίζεται γρήγορα.

6.7. Τυφλός προσδιορισμός

Για κάθε σειρά προσδιορισμών, εκτελείται και ένας τυφλός προσδιορισμός χρησιμοποιώντας μόνο τα αντιδραστήρια και τους διαλύτες στις αναλογίες που χρησιμοποιούνται και για την εκχύλιση (κιτρικό διάλυμα κ.λπ.) και λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό του τελικού αποτελέσματος.

6.8. Έλεγχος

Εκτελείται ο προσδιορισμός σε κατάλληλη ποσότητα ενός υδατικού διαλύματος δισοξίνου φωσφορικού καλίου για ανάλυση η κατάλληλη ποσότητα περιέχει 0,010 g P_2O_5.

7. ΕΚΦΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Εάν χρησιμοποιούνται τα δοκίμια και οι αραιώσεις που υποδεικνύονται στον πίνακα, ο τύπος ο οποίος εφαρμόζεται είναι ο ακόλουθος:

% P του λιπάσματος = (A - α) × F'

ή

% P_2O_5 του λιπάσματος = (A - α) × F

όπου:

A = βάρος σε γραμμάρια της φωσφορομολυβδαινικής κινολίνης.

α = βάρος σε γραμμάρια της φωσφορομολυβδαινικής κινολίνης, που ευρίσκεται στον τυφλό προσδιορισμό.

F και F' = κατάλληλοι συντελεστές για το P_2O_5 και P των δύο τελευταίων στηλών του πίνακα 2.

Με δοκίμια και αραιώσεις διαφορετικές από εκείνες του πίνακα 2, ο τύπος που εφαρμόζεται είναι ο ακόλουθος:

$$\% \text{ PO του λιπάσματος} = \frac{(A - \alpha) \times f \times D \times 100}{M}$$

$$\% \; P_2O_5 \text{ του λιπάσματος} = \frac{(A - \alpha) \times f \times D \times 100}{M}$$

όπου

f και f' = συντελεστής μετατροπής της φωσφορομολυβδαινικής κινολίνης σε P_2O_5 = 0,032074, σε P = 0,013984.

D = συντελεστής αραιώσεως.

M = μάζα σε γραμμάρια του αναλυομένου δείγματος.

Μέθοδος 4

ΚΑΛΙΟ

Μέθοδος 4.1.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΚΑΛΙΟ ΔΙΑΛΥΤΟ ΣΤΟ ΝΕΡΟ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Η παρούσα μέθοδος έχει ως αντικείμενο τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε κάλιο διαλυτό στο νερό, υπό μορφή τετραφαινυλοβορικού καλίου.

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα μέθοδος εφαρμόζεται σε όλα τα καλιούχα λιπάσματα, που περιλαμβάνονται στο παράρτημα Ι της οδηγίας 76/116/ΕΟΚ.

3. ΑΡΧΗ

Το κάλιο του δείγματος για ανάλυση φέρεται για διάλυση στο νερό. Μετά από απομάκρυνση ή δέσμευση των ουσιών που μπορούν να παρενοχλήσουν τον προσδιορισμό, το κάλιο καθιζάνει σε ασθενώς αλκαλικό περιβάλλον, υπό μορφή τετραφαινυλοβορικού καλίου.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Απεσταγμένο ή απιονισμένο νερό.

4.1. Φορμόλη για ανάλυση.

Διαυγές διάλυμα περιεκτικότητος 25-35% σε φορμαλδεΰδη.

4.2. Καθαρό χλωριούχο κάλιο για ανάλυση.

4.3. Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 10 N.

Πρέπει να χρησιμοποιείται μόνο υδροξείδιο του νατρίου για ανάλυση, απαλλαγμένο καλίου.

4.4. Διάλυμα δείκτη.

Διαλύονται 0,5 g φαινολοφθαλεΐνης σε αιθανόλη 90% και συμπληρώνεται μέχρις όγκου 100 ml.

4.5. Διάλυμα EDTA

Διαλύονται 4 g διένυδρου δινατρίου άλατος του αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος σε νερό, σε ογκομετρική φιάλη 100 ml. Συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή και ομογενοποιείται.

Το αντιδραστήριο αυτό διατηρείται σε πλαστικό δοχείο.

4.6. Διάλυμα STPB

Διαλύονται σε 480 ml νερού 32,5 g τετραφαινυλοβορικού νατρίου, προστίθενται 2 ml διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου (4.3) και 20 ml διαλύματος χλωριούχου μαγνησίου (100 g $MgCl_2.6H_2O$) ανά λίτρο.

Αναδεύεται για δεκαπέντε λεπτά και διηθείται με ηθμό χωρίς τέφρα, με αγρό ρυθμό.

Το αντιδραστήριο αυτό διατηρείται σε πλαστικό δοχείο.

4.7. Υγρό εκπλύσεως.

Αραιώνονται 20 ml του διαλύματος $STPB_3$ (4.6) μέχρι 1.000 ml με νερό.

4.8. Βρωμιούχο νερό.

Κορεσμένο διάλυμα βρωμίου σε νερό.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Ογκομετρικές φιάλες 1000 ml.

5.2. Ποτήρι ζέσεως 250 ml.

5.3. Γυάλινοι ηθμοί με διάμετρο πόρων 5 έως 20 μ.

5.4. Πυριαντήριο ρυθμιζόμενο στους 250 ± 10°C.

5.5. Ξηραντήρας.

6. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Βλέπε μέθοδο 1.

Στην περίπτωση καλιούχων αλάτων, ο βαθμός λεπτότητος του δείγματος πρέπει να είναι τέτοιος ώστε το δοκίμιο να είναι τελείως αντιπροσωπευτικό. Συνιστάται για τα προϊόντα αυτά να εφαρμόζονται τα καθοριζόμενα στη μέθοδο 1 σημείο 6 υπό α). Στη συνέχεια, το δείγμα πρέπει να ομογενοποιείται επιμελώς.

7. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

7.1. Δοκίμιο

Ζυγίζεται με προσέγγιση 0,001 g ποσότητα 10 g από το προπαρασκευασθέν δείγμα (5 g για τα άλατα καλίου που περιέχουν περισσότερο από 50% οξείδιο του καλίου). Το δοκίμιο αυτό φέρεται σε ποτήρι ζέσεως 600 ml με 400 ml περίπου νερού.

Φέρεται μέχρι βρασμού και αφήνεται να βράζει επί τριάντα λεπτά. Ψύχεται, μεταγγίζεται ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη 100 ml, συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή, ομογενοποιείται και διηθείται σε ξηρό δοχείο. Τα πρώτα 50 ml του διηθήματος απορρίπτονται (βλ. στο σημείο 7.6 τη σημείωση που αφορά τον τρόπο εργασίας υπό α).

7.2. Προετοιμασία της κατάλληλης ποσότητος για καταβύθιση

Λαμβάνεται με σιφώνιο κατάλληλη ποσότητα του διηθήματος που περιέχει 0,025 έως 0,050 g καλίου (βλ. πίνακα 3) και φέρεται σε ποτήρι ζέσεως 250 ml. Συμπληρώνεται ενδεχομένως με νερό μέχρι 50 ml.

Για να αποφευχθούν ενδεχόμενες παρενέργειες, προστίθενται 10 ml διαλύματος EDTA (4.5), μερικές σταγόνες διαλύματος φαινολοφθαλεΐνης (4.4) και με ανάδευση, σταγόνα - σταγόνα διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (4.3) μέχρις ερυθρού χρώματος και τελικά μερικές σταγόνες επιπλέον υδροξειδίου του νατρίου (γενικά 1 ml υδροξειδίου του νατρίου αρκεί για την εξουδετέρωση και ύπαρξη περίσσειας).

Για την εκδίωξη του μεγαλύτερου μέρους της αμμωνίας (βλ. στο σημείο 7.6 τη σημείωση που αφορά τον τρόπο εργασίας υπό β), φέρεται σε ήπιο βρασμό επί δεκαπέντε λεπτά.

Προστίθεται, αν χρειάζεται, νερό μέχρις όγκου 60 ml.

Φέρεται το διάλυμα σε βρασμό, απομακρύνεται το ποτήρι ζέσεως από

τη φωτιά και προστίθενται 10 ml φορμόλης (4.1). Προστίθενται μερικές σταγόνες φαινολοφθαλεΐνης και αν χρειάζεται, μερικές ακόμη σταγόνες υδροξειδίου του νατρίου μέχρι σαφώς ερυθρού χρώματος. Φέρεται το ποτήρι σκεπασμένο με ύαλο ωρολογίου σε βράζον υδρόλουτρο επί δεκαπέντε λεπτά.

7.3. Προζύγιση του ηθμού

Ο ηθμός ξηραίνεται μέχρι σταθερού βάρους (βλ. σημείο 5-3) (για δεκαπέντε λεπτά περίπου) μέσα στο πυριαντήριο (5.4) στους 120°.

Ο ηθμός φαίνεται να ψυχθεί μέσα σε ξηραντήρα και ζυγίζεται.

7.4. Καταβύθιση

Απομακρύνεται το ποτήρι από το υδρόλουτρο και υπό συνεχή ανάδευση προστίθεται σταγόνα - σταγόνα 10 ml διαλύματος STPB (4.6). Η προσθήκη αυτή πραγματοποιείται σε δυο λεπτά περίπου. Αναμένουμε τουλάχιστον δέκα λεπτά πριν διηθήσουμε.

7.5. Διήθηση και έκπλυση

Διηθείται υπό κενό επί του γυάλινου ηθμού, εκπλύνεται το ποτήρι με το υγρό εκπλύσεως (4.7), εκπλύνεται το ίζημα τρεις φορές με το υγρό εκπλύσεως (περίπου 60 ml συνολικά) και δυο φορές με 5 έως 10 ml νερού.

Το ίζημα στεγνώνεται καλά.

7.6. Ξήρανση και ζύγιση.

Σκουπίζεται το εξωτερικό του ηθμού με διηθητικό χαρτί. Ο ηθμός με το περιεχόμενο του φέρεται μέσα στο πυριαντήριο επί μιάμιση ώρα σε θερμοκρασία 120°C. Αφήνεται να ψυχθεί μέσα στον ξηραντήρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ζυγίζεται γρήγορα.

Σημείωση που αφορά τον τρόπο εργασίας

α) Αν το διήθημα είναι του σκοτεινού χρώματος, λαμβάνεται με σιφώνιο κατάλληλη ποσότητα περιέχουσα το ανώτερο 0,10 g K_2O σε ογκομετρική φιάλη 100 ml προστίθεται βρωμιούχο νερό και φέρεται σε βρασμό για να εκδιωχθεί η περίσσεια βρωμίου. Μετά από ψύξη, συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή, διηθείται και το κάλιο προσδιορίζεται σε κατάλληλη ποσότητα του διηθήματος.

β) Στην περίπτωση που δεν υπάρχει σε χαμηλή ποσότητα, μπορεί να αποφευχθεί το βράσιμο των δεκαπέντε λεπτών.

7.7. Κατάλληλες ποσότητες και συντελεστές

Πίνακας 3

Για τη μέθοδο 4

%K στο λίπασμα	Δοκίμιο g	Ποσότητα διαλύματος εκχυλίσεως για αραίωση αραίωση (ml)	Αραίωση (σε ml)	Κατάλληλη ποσότητα που λαμβάνεται για καταβύθιση (ml)	Συντελεστής μετατροπής «F» % K_2O g TPBK	Συντελεστής μετατροπής «F¹» % K g TPBK
4,2-8,3	10	—	—	50	26,280	21,812
8,3-16,6	10	—	—	25	52,560	43,624
16,6-41,5	10	είτε —	—	10	131,400	109,060
		είτε 50	250	50	131,400	109,060
πάνω από		είτε —	—	10	262,800	218,120
41,5		είτε 50	250	50	262,800	218,120

7.8. Τυφλός Προσδιορισμός

Για κάθε σειρά προσδιορισμών, πραγματοποιείται τυφλός προσδιορισμός χρησιμοποιώντας μόνο τα αντιδραστήρια στις αναλογίες που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση και λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό του τελικού αποτελέσματος.

7.9. Δοκιμή ελέγχου

Πραγματοποιείται προς έλεγχο της αναλυτικής τεχνικής, προσδιορισμός σε κατάλληλη ποσότητα ενός υδατικού διαλύματος χλωριούχου καλίου η κατάλληλη ποσότητα περιέχει το πολύ 0,040 g K_2O.

7. ΕΚΦΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Αν χρησιμοποιούνται τα δοκίμια και οι αραιώσεις που υποδεικνύονται στον πίνακα 3, ο τύπος που εφαρμόζεται είναι ο ακόλουθος:

% K_2O του λιπάσματος = (A - α) × F

ή

% K του λιπάσματος = (A - α) × F'

όπου:

A = βάρος σε γραμμάρια του TPBK.

α = βάρος σε γραμμάρια του TPBK, που λαμβάνεται μετά τον τυφλό προσδιορισμό.

F και F' = κατάλληλοι συντελεστές για το K_2O_5 και των K και των δύο τελευταίων στηλών του πίνακα 3.

Με δοκίμια και αραιώσεις διαφορετικές από εκείνες του πίνακα 3, ο τύπος που εφαρμόζεται είναι ο ακόλουθος:

$$\frac{(A - \alpha) \times f \times D \times 100}{M}$$

ή

$$\frac{(A - \alpha) \times f' \times D \times 100}{M}$$

όπου

f = συντελεστής μετατροπής του TPBK σε K_2O = 0,1314.

f' = συντελεστής μετατροπής του TPBK σε K = 0,109.

D = συντελεστής αραιώσεως.

M = μάζα σε γραμμάρια του δείγματος.

Μέθοδος 5

ΜΑΓΝΗΣΙΟ

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ
ΤΟΥ ΥΔΑΤΟΔΙΑΛΥΤΟΥ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει ως αντικείμενο τον καθορισμό μεθόδου προσδιορισμού του υδατοδιαλυτού μαγνησίου.

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα μέθοδος εφαρμόζεται στα απλά λιπάσματα για τα οποία το παράρτημα Ι Α της οδηγίας 76/116/ΕΟΚ του Συμβουλίου, προβλέπει την ένδειξη του υδατοδιαλυτού μαγνησίου.

3. ΑΡΧΗ

Διαλυτοποίηση του μαγνησίου με βρασμό ενός δοκιμίου του δείγματος σε νερό.

Πρώτη ογκομέτρηση με EDTA του Ca + Mg παρουσία μέλανος εριοχρώματος Τ.

Δεύτερη ογκομέτρηση με EDTA του Ca παρουσία καλσεΐνης ή καλκόν ανθρακικού οξέος. Προσδιορισμός του μαγνησίου εκ διαφοράς.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Απεσταγμένο ή απιονισμένο νερό.

4.1. Πρότυπο διάλυμα μαγνησίου μοριακότητας 0,05.

Ζυγίζονται 20 g, 16 g οξειδίου του μαγνησίου για ανάλυση πυρωθέντος προηγουμένως στους 600°C επί δύο ώρες. Φέρεται σε ποτήρι ζέσεως με 100 ml νερού. Προστίθενται αναδεύοντας 120 ml υδροχλωρικού οξέος περίπου 1 N. Μετά από τη διάλυση, μεταγγίζεται ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη 1l, συμπληρώνεται μέχρις όγκου 1 l με νερό και ομογενοποιείται.

Ελέγχεται με ακρίβεια σταθμικά, με φωσφορικά, ο τίτλος του διαλύματος.

Ένα ml του διαλύματος αυτού πρέπει να περιέχει 1,216 mg Mg(=2,016 mg MgO).

4.2. Διάλυμα EDTA 0,05 M.

Ζυγίζονται 18,61 g διένυδρου δινατρίου άλατος του αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8.2H_2O$) που φέρονται σε ποτήρι ζέσεως 1000 ml και διαλύονται σε 600 έως 800 ml νερού. Το διάλυμα μεταγγίζεται ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη 1l. Συμπληρώνεται και ομογενοποιείται. Το διάλυμα αυτό ελέγχεται με το διάλυμα 4.1, λαμβάνοντας 20 ml από το τελευταίο αυτό και τιτλοδοτώντας σύμφωνα με την αναλυτική τεχνική (7.4.1).

Ένα ml διαλύματος EDTA πρέπει να αντιστοιχεί σε 1,216 mg Mg ή 2,016 mgMg0 και σε 2,004 mg Ca ή 2,804 mg CaO (βλέπε σημεία 9.1 και 9.6).

4.3. Πρότυπο διάλυμα ασβεστίου 0,05 M.

Ζυγίζονται 18,61 g διένυδρου δινατρίου άλατος του αιθυλοδιαμινοτετραοξικού οξέος και φέρονται σε ποτήρι ζέσεως με 100 ml νερού.

Προστίθενται προοδευτικά και υπό ανάδευση 120 ml υδροχλωρικού οξέος περίπου 1 N.

Φέρεται σε βρασμό για να εκδιωχθεί το διοξείδιο του άνθρακα, ψύχεται, μεταγγίζεται ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη 1 l, συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με νερό και ομογενοποιείται. Η αντιστοιχία του διαλύματος αυτού με το διάλυμα 4.2 ελέγχεται σύμφωνα με την αναλυτική τεχνική 7.4.2. Ένα ml του διαλύματος αυτού πρέπει να περιέχει 2,004 mg Ca (= 2,804 mg CaO) και αντιστοιχεί σε 1 ml του διαλύματος EDTA 0,05 M.

4.4. Δείκτης καλσεΐνη

1 g καλσεΐνης αναμιγνύεται επιμελώς μέσα σε ένα ιγδίο 100 g χλωριούχου νατρίου. Χρησιμοποιούνται 0,010 g του μίγματος αυτού. Ο δείκτης αλλάζει από πράσινο σε πορτοκαλί. Πρέπει να συνεχίζεται η ογκομέτρηση μέχρι να ληφθεί πορτοκαλί απηλλαγμένο από ανταναχλάσεις πρασίνου.

4.5. Δείκτης χαλκονανθρακικό οξύ

Διαλύονται 0,40 g χαλκονανθρακικού οξέος σε 100 ml μεθανόλης. Χρησιμοποιούνται 3 σταγόνες από το διάλυμα αυτό. Ο δείκτης αλλάζει από κόκκινο σε κυανούν. Η ογκομέτρηση πρέπει να συνεχίζεται μέχρι λήψεως κυανού χρώματος απηλλαγμένου ερυθρών ανταναχλάσεων.

4.6. Δείκτης μέλανος εριοχρώματος T.

Διαλύονται 0,30 g μέλανος εριοχρώματος T σε μίγμα 25 ml προπυλικής αλκοόλης και 15 ml τριαιθανολαμίνης. Χρησιμοποιούνται 3 σταγόνες από το διάλυμα αυτό. Ο δείκτης αυτός αλλάζει χρώμα από ερυθρό σε κυανούν και πρέπει η ογκομέτρηση να συνεχίζει μέχρι λήψεως κυανού χρώματος απηλλαγμένου ερυθρών ανταναχλάσεων. Το χρώμα δεν αλλάζει παρά μόνον παρουσία μαγνησίου. Αν χρειάζεται προστίθενται 0,1 ml του προτύπου διαλύματος 4.1.

Σε ταυτόχρονη παρουσία ασβεστίου και μαγνησίου, συμπλέκεται από το EDTA αρχικά το ασβέστιο και κατόπιν το μαγνήσιο. Στην περίπτωση αυτή τα δυο αυτά στοιχεία ογκομετρούνται συνολικά.

4.7. Κυανιούχο κάλιο για ανάλυση.

Υδατικό διάλυμα KCN 2%.

4.8. Διάλυμα υδροξειδίου του καλίου και κυανιούχου καλίου.

Διαλύονται 280 g KOH σε 66 g KCN σε νερό, συμπληρώνονται μέχρις όγκου 1 και το διάλυμα ομογενοποιείται.

4.9. Ρυθμιστικό διάλυμα pH 10.

Διαλύονται 33 g χλωριούχου αμμωνίου σε 200 ml νερού προστίθενται 250 ml διαλύματος αμμωνίας (d = 0,91), συμπληρώνεται το διάλυμα με 50 ml νερού και ομογενοποιείται. Το pH του διαλύματος αυτού ελέγχεται τακτικά.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Μαγνητικός ή μηχανικός αναδευτήρας.

5.2. Πεχάμετρο.

5.3. Ογκομετρικές φιάλες 500 ml.

5.4. Ποτήρια ζυμώσεως 300 ml.

6. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Βλέπε μέθοδο 1.

7. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

7.1. Δοκίμιο

Εισάγονται 5 g προπαρασκευασθέντος δείγματος, ζυγισθέντα με προσέγγιση 0,001 g σε ογκομετρική φιάλη 500 ml.

7.2. Διαλυτοποίηση

Προστίθενται περίπου 500 ml νερού. Φέρεται σε βρασμό επί μισή ώρα. Ψύχεται, συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή, ομογενοποιείται και διηθείται.

7.3. Δοκιμή ελέγχου

Πραγματοποιείται ένας προσδιορισμός σε κατάλληλες ποσότητες των διαλυμάτων 4.1 και 4.3 τέτοιες ώστε να υπάρχει σχέση Ca/Mg ίση με εκείνη του δείγματος.

Για το σκοπό αυτό λαμβάνονται α ml του προτύπου διαλύματος 4.3 και β-α του προτύπου διαλύματος 4.1.

α και β είναι τα ml του διαλύματος EDTA που χρησιμοποιούνται στις δύο ογκομετρήσεις κατά την ανάλυση του δείγματος. Ο τρόπος αυτό χειρισμού δεν είναι σωστός παρά μόνον εάν τα διαλύματα EDTA, ασβεστίου και μαγνησίου είναι ακριβώς ισοδύναμα. Στην αντίθετη περίπτωση χρειάζεται να γίνουν οι ενδεχόμενες διορθώσεις.

7.4. Προσδιορισμός

7.4.1. Ογκομέτρηση παρουσία μέλανος εριοχρώματος T

Λαμβάνεται με σιφώνιο κατάλληλη ποσότητα για ανάλυση (βλ. σημείο 7.5) και εισάγεται σε ποτήρι ζέσεως 300 ml. Αραιώνεται με νερό μέχρι περίπου τα 100 ml. Προστίθενται 5 ml ρυθμιστικού διαλύματος (4.9). Το pH, μετρούμενο με πεχάμετρο, πρέπει να είναι 10,5 ± 0,1. Προστίθενται 2 ml διαλύματος κυανιούχου καλίου (4.7) και τρεις σταγόνες δείκτη μέλανος εριοχρώματος T (4.6). Αναδεύεται μετρίως και ογκομετρείται με διάλυμα EDTA (4.2). (Βλέπε τα σημεία 9.2, 9.3). Έστω β τα ml του διαλύματος EDTA 0,05 M.

7.4.2. Ογκομέτρηση παρουσία καλσεΐνης ή χαλκονανθρακικού οξέος.

Λαμβάνεται με σιφώνιο κατάλληλη ποσότητα του διαλύματος για ανάλυση ίση με εκείνη που ελήφθη για την παραπάνω ογκομέτρηση και εισάγεται σε ποτήρι ζέσεως. Αραιώνεται με νερό μέχρις τα 100 ml περίπου. Προστίθενται 10 ml διαλύματος KOH, KCN, (4.8) και ο δείκτης (4.4 ή 4.5). Αναδεύεται μετρίως και ογκομετρείται με το διάλυμα EDTA (4.2). (Βλ. σημεία που αναφέρονται στους δείκτες και επίσης τα σημεία 9.2, 9.3 και 9.4). Έστω α τα ml του διαλύματος EDTA 0,05 M.

7.5. Κατάλληλες ποσότητες για τον προσδιορισμό

Τύπος λιπάσματος	Κατάλληλη ποσότητα για κάθε ογκομέτρηση (ml)	Ποσότητα δείγματος που υπάρχει στην κατάλληλη ποσότητα (g)
Νιτρικό ασβέστιο και μαγνήσιο	20	0,200
Θειονιτρικό αμμωνιομαγνήσιο	50	0,500
Ακατέργαστα άλατα καλίου	25	0,250
Χλωριούχο καλιομαγνήσιο	25	0,250
Θειϊκό κάλιο και μαγνήσιο	25	0,250

Σημείωση:

1. Για όλα αυτά τα λιπάσματα, το δοκίμιο είναι 5g και ο ολικός όγκος του διαλύματος για ανάλυση 500 ml.

2. Για την ογκομέτρηση με μέλανος ελαιοχρώματος T, δεν πρέπει να γίνεται υπέρβαση κατά πολύ των 25 ml, άλλως πρέπει να μειώνεται ο όγκος της κατάλληλης ποσότητας. Στην αντίθετη περίπτωση, μπορεί ενδεχομένως να αυξηθεί.

ΕΚΦΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΟΣ

$$MgO\% \text{ στο λίπασμα } = \frac{(B - \alpha) \times T}{M}$$

$$MgO\% \text{ στο λίπασμα } = \frac{(B - \alpha) \times T'}{M}$$

Εάν ο τίτλος του διαλύματος EDTA είναι ακριβώς 0,05 M, τότε T = 0,2016 και T' = 0,1216 και M η μάζα του δείγματος, εκφραζόμενη σε γραμμάρια, που υπάρχει στην κατάλληλη ποσότητα που ελήφθη (βλέπε σημείο 7.5).

9. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

9.1. Η στοιχειομετρική σχέση EDTA- μέταλλο στις συμπλοκομετρικές αναλύσεις είναι πάντοτε 1:1, όποιο κι αν είναι το σθένος του μετάλλου και μολονότι το EDTA είναι τετρασθενές. Το διάλυμα ογκομετρήσεως EDTA και τα πρότυπα διαλύματα θα είναι λοιπόν μοριακά και όχι κανονικά.

9.2. Οι συμπλοκομετρικοί δείκτες είναι συχνά ευαίσθητοι στον αέρα. Το διάλυμα μπορεί να θολώσει κατά την ογκομέτρηση. Πρέπει λοιπόν να προστίθενται μία ή δύο σταγόνες δείκτη. Αυτό ισχύει κυρίως για το μέλαν του εριοχρώματος και επίσης για το χαλκονανθρακικό οξύ.

9.3. Τα σύμπλοκα μέταλλο - δείκτης είναι μερικές φορές σχετικώς σταθερά και η αλλαγή χρώματος μπορεί να αργήσει.

Οι τελευταίες σταγόνες EDTA πρέπει λοιπόν να προστίθενται αργά και πρέπει να εξασφαλίζεται ότι δεν έχει ξεπερασθεί το σημείο αλλαγής του χρώματος προσθέτοντας μια σταγόνα διαλύματος μαγνησίου 0,05 M (4.1) ή ασβεστίου (4.3).

Αυτό ισχύει για το σύμπλοκο εριόχρωμα - μαγνήσιο.

9.4. Η αλλαγή χρώματος του δείκτη πρέπει να παρατηρείται όχι από πάνω προς τα κάτω αλλά οριζόντια διαμέσου του διαλύματος και το πο-

τήρι ζέσεως να τοποθετείται πάνω σε άσπρο φόντο σε καλή θέση σχετικά με το φως.

Η αλλαγή παρατηρείται επίσης εύκολα βάζοντας το ποτήρι πάνω σε ένα άσπρο γυαλί, φωτισμένο μετρίως από κάτω (λάμπα 25 W).

9.5. Η εκτέλεση της αναλύσεως αυτής απαιτεί μια κάποια πείρα. Πρέπει να εξασκηθεί κανείς μεταξύ άλλων και στην αλλαγή των χρωμάτων με τα πρότυπα διαλύματα 4.1 και 4.3.

Συνιστάται οι προσδιορισμοί να γίνονται πάντοτε από τον ίδιο χημικό του εργαστηρίου.

9.6. Η χρήση διαλύματος EDTA με εγγυημένο τίτλο (Titrisol, Normex) μπορεί να απλοποιήσει τον έλεγχο ισοδυναμίας των προτύπων διαλυμάτων 4.1, 4.2 και 4.3.

Μέθοδος 5.2

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ
ΤΟΥ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει ως αντικείμενο να καθορίσει μέθοδο προσδιορισμού του συνολικού μαγνησίου.

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα μέθοδος εφαρμόζεται στο λίπασμα το επονομαζόμενο «αζωτούχο λίπασμα με μαγνήσιο», για το οποίο το παράρτημα ΙΑ της οδηγίας 76/116/ΕΟΚ του Συμβουλίου προβλέπει την ένδειξη του συνολικού μαγνησίου.

3. ΑΡΧΗ

Διαλυτοποίηση του μαγνησίου με βρασμό σε αραιό οξύ του μαγνησίου που περιέχεται σε ένα δοκίμιο του δείγματος.

Πρώτη τιτλοδότηση με EDTA του Ca + Mg παρουσία εριοχρώματος Τ.

Δεύτερη τιτλοδότηση με EDTA του Ca παρουσία χαλσεΐνης ή χαλκόν ανθρακικού οξέος. Προσδιορισμός του μαγνησίου εκ διαφοράς.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Απεσταγμένο ή απιονισμένο νερό.

4.1. Πρότυπο διάλυμα μαγνησίου 0,05 Μ

Ζυγίζονται 2,016 g οξειδίου του μαγνησίου για ανάλυση πυρωθέντος προηγουμένως στους 600°C επί δύο ώρες. Φέρονται σε ποτήρι ζέσεως με 100 ml νερού. Προστίθενται αναδεύοντας 120 ml υδροχλωρικού οξέος περίπου 1 Ν. Μετά από τη διαλυτοποίηση του στερεού, το διάλυμα μεταγγίζεται ποσοτικά εντός ογκομετρικής φιάλης του 1 λίτρου συμπληρώνεται δι' ύδατος μέχρι της χαραγής και ομογενοποιείται.

Ο τίτλος του διαλύματος ελέγχεται με ακρίβεια σταθμικά ανά μετατροπής σε εναμμώνιο φωσφορικό μαγνήσιο.

Ένα ml του διαλύματος αυτού πρέπει να περιέχει 1,216 mg Mg(=2,016 mg MgO).

4.2. Διάλυμα 0,05 Μ EDTA.

Ζυγίζονται 18,61 g δισενυδατωμένου δινατρίου άλατος του αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8.2H_2O$) που φέρονται σε ποτήρι ζέσεως 1000 ml και διαλύονται σε 600 έως 800 ml ύδατος. Το διάλυμα μεταγγίζεται ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη του 1 λίτρου. Συμπληρώνεται δι' ύδατος μέχρι της χαραγής και ομογενοποιείται. Το διάλυμα αυτό ελέγχεται δια του διαλύματος 4.1, δια λήψεως 20 ml από το τελευταίο αυτό και τιτλοδοτήσεως σύμφωνα με την αναλυτική τεχνική (7.4.1).

Ένα ml διαλύματος EDTA πρέπει να αντιστοιχεί σε 1,216 mg Mg ή 2,016 mgMg0 και με 2,004 mg Ca ή 2,804 mg CaO (βλέπε κεφάλαιο 9 παρατηρήσεις 1 και 6).

4.3. Πρότυπο διάλυμα ασβεστίου 0,05 Μ.

Ζυγίζονται 5,004 g ανθρακικού ασβεστίου για ανάλυση. Φέρονται σε ποτήρι ζέσεως με 100 ml ύδατος. Προστίθενται προοδευτικά και υπό ανάδευση 120 ml υδροχλωρικού οξέος περίπου 1 Ν.

Το διάλυμα φέρεται σε βρασμό προς εκδίωξη του διοξειδίου του άνθρακος, ψύχεται, μεταγγίζεται ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη του 1 λίτρου, συμπληρώνεται δι' ύδατος μέχρι της χαραγής και ομογενοποιείται. Ελέγχεται η αντιστοιχία του διαλύματος τούτου προς το διάλυμα (4.2) σύμφωνα με την αναλυτική τεχνική (7.4.2) 1 ml του διαλύματος τούτου πρέπει να περιέχει 2,004 mg Ca (=2,804 mg CaO) και να αντιστοιχεί σε 1 ml του διαλύματος EDTA 0,05 Μ (4.2).

4.4. Δείκτης χαλσεΐνη.

Μιγνύονται μετά προσοχής σε ιγδίο 1 γραμμάριο χαλσεΐνης με 100 γραμμάρια χλωριούχου νατρίου. Από το μίγμα τούτο χρησιμοποιούνται 0,010 g. Ο δείκτης αλλάσσει από το πράσινο σε πορτοκαλόχρουν. Η τιτλοδότηση πρέπει να συνεχίζεται μέχρι της λήψεως πορτοκαλοχρόου χρώματος απαλλαγμένου πρασίνων ανταναχλάσεων.

4.5. Δείκτης χαλκόν-ανθρακικόν οξύ.

Διαλύονται 0,40 g χαλκόν-ανθρακικού οξέος σε 100 ml μεθανόλης. Χρησιμοποιούνται 3 σταγόνες του διαλύματος τούτου. Ο δείκτης αλλάσσει από το ερυθρό σε κυανούν. Η τιτλοδότηση πρέπει να συνεχίζεται μέχρι της λήψεως χρώματος κυανού απαλλαγμένου ερυθρών ανταναχλάσεων.

4.6. Δείκτης μέλαν εριοχρώματος Τ.

Διαλύονται 0,30 g μέλανος εριοχρώματος Τ σε μίγμα 25 ml προπυλικής αλκοόλης και 15 ml τριαιθανολαμίνης. Χρησιμοποιούνται 3 σταγόνες του διαλύματος τούτου. Ο δείκτης αυτός αλλάσσει από το ερυθρό στο κυανούν και η τιτλοδότηση πρέπει να συνεχίζεται μέχρι λήψεως χρώματος κυανού απαλλαγμένου ερυθρών ανταναχλάσεων. Δεν αλλάσσει παρά μόνο παρουσία μαγνησίου. Εάν είναι αναγκαίο προστίθενται 0,1 ml του προτύπου διαλύματος (4.1). Σε περίπτωση ταυτόχρονης παρουσίας ασβεστίου και μαγνησίου, με το EDTA συμπλέκεται κατ' αρχήν το ασβέστιο και εν συνεχεία το μαγνήσιο. Στην περίπτωση αυτή, τα δύο αυτά στοιχεία τιτλοδοτούνται συνολικά.

4.7. Κυανιούχο κάλιο για ανάλυση.

Υδατικό διάλυμα KCN 2%.

4.8. Διάλυμα υδροξειδίου του καλίου και κυανιούχου καλίου.

Διαλύονται 280 g KOH και 66 g KCN σε ύδωρ, το διάλυμα φέρεται μέχρι όγκου 1 λίτρου και ομογενοποιείται.

4.9. Ρυθμιστικό διάλυμα ph 10.5.

Διαλύονται 33 g χλωριούχου αμμωνίου σε 200 ml ύδατος, προστίθενται 250 ml αμμωνιακού διαλύματος (d = 0,91), το διάλυμα φέρεται μέχρι όγκου 500 ml δια προσθήκης ύδατος και ομογενοποιείται. Το pH του διαλύματος τούτου ελέγχεται τακτικά.

4.10. Αραιό υδροχλωρικό οξύ 1:1.

1 όγκος υδροχλωρικού οξέος (πυκνότης 1,18) και 1 όγκος ύδατος.

4.11. Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 5Ν.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Μαγνητικός ή μηχανικός αναδευτήρας.

5.2. Πεχάμετρα.

5.3. Ογκομετρικές φιάλες 500 και 1.000 ml.

5.4. Ποτήρια ζέσεως 300 ml.

6. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Βλέπε μέθοδο 1.

7. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

7.1. Λήψη δοκιμίου.

5 g του ετοιμασθέντος δείγματος, ζυγισθέντα με προσέγγιση 0,001 g φέρονται σε ογκομετρική φιάλη 500 ml.

7.2. Διαλυτοποίηση.

Προστίθενται 200 ml περίπου ύδατος και 20 ml υδροχλωρικού οξέος (4.10). Φέρονται σε βρασμό επί ημίσεια ώρα. Το διάλυμα ψύχεται, συμπληρώνεται μέχρι της χαραγής δι' ύδατος, ομογενοποιείται και διηθείται.

7.3. Δοκιμή ελέγχου.

Πραγματοποιείται προσδιορισμός σε κατάλληλες ποσότητες των διαλυμάτων (4.1) και (4.3) ούτως ώστε να έχομε σχέση Ca/Mg περίπου ίση προς εκείνη του δείγματος.

Προς το σκοπό αυτό λαμβάνονται (α) ml του προτύπου διαλύματος (4.3) και (β–α) του προτύπου διαλύματος (4.1).

(α) και (β) είναι τα ml του διαλύματος EDTA που χρησιμοποιούνται στις δύο τιτλοδοτήσεις κατά την ανάλυση του δείγματος. Ο τρόπος αυτός εργασίας δεν είναι ορθός παρά μόνο εάν τα διαλύματα EDTA ασβεστίου και μαγνησίου είναι ακριβώς ισοδύναμα. Στην αντίθετη περίπτωση, είναι αναγκαίο να επέλθουν οι ενδεχόμενες διορθώσεις.

7.4. Ποσοτικός προσδιορισμός.

7.4.1. Τιτλοδότηση παρουσία μέλανος εριοχρώματος Τ.

Λαμβάνονται με σιφώνιο 50 ml από το προς ανάλυση διάλυμα([1]) και φέρονται σε ποτήρι ζέσεως 300 ml. Το πλεονάζον οξύ εξουδετερώνεται σε πεχάμετρα με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 5N (4.11). Αραιώνεται δι' ύδατος μέχρις όγκου 100 ml. Προστίθενται 5 ml από το ρυθμιστικό διάλυμα (4.9). Το μετρούμενο pH στο πεχάμετρο πρέπει να είναι 10.5+0.1. Προστίθενται 2 ml από το διάλυμα κυανιούχου καλίου (4.7) και 3 σταγόνες δείκτου μέλανος εριοχρώματος T (4.6). Τιτλοδοτείται με διάλυμα EDTA (4.2) υπό μετρία ανάδευση με τη βοήθεια αναδευτήρα (5.1). (Βλέπε κεφάλαιο 9 παρατηρήσεις 2, 3 και 4). Έστω «β» τα ml του διαλύματος EDTA 0,05 M.

7.4.2. Τιτλοδότηση παρουσία χαλσεΐνης ή χαλκόν-ανθρακικού οξέος

Λαμβάνεται με σιφώνιο κατάλληλη ποσότητα του προς ανάλυση διαλύματος ίση προς εκείνη που χρησιμοποιείται για την τιτλοδότηση ανωτέρω και φέρεται σε ποτήρι ζέσεως 300 ml. Το πλεονάζον οξύ εξουδετερώνεται σε πεχάμετρο δια διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου 5N (4.11). Αραιώνεται δι' ύδατος μέχρι όγκου 100 ml περίπου. Προστίθενται 10 ml διαλύματος KOH/KCN (4.8) και ο δείκτης (4.4) ή (4.5). Τιτλοδοτείται δια διαλύματος EDTA (4.2) υπό μετρία ανάδευση με τη βοήθεια αναδευτήρα (5.1). (Βλέπε κεφάλαιο 9 παρατηρήσεις 2, 3 και 4). Έστω «α» τα ml του διαλύματος EDTA 0,05 M.

8. ΕΚΦΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΟΣ

Το αποτέλεσμα εκφράζεται επί τοις εκατό σε MgO ή Mg.

$$8.1 \text{ MgO στο λίπασμα} = \frac{(\beta - \alpha) \times T}{M}$$

ή

$$\text{MgO στο λίπασμα} = \frac{(\beta - \alpha) \times T}{M}$$

Αν ο τίτλος του διαλύματος EDTA είναι ακριβώς 0,05 M, T = 0,2016 και T = 0,1216 και M = η μάζα του δείγματος σε γραμμάρια, που βρίσκεται στην κατάλληλη ληφθείσα ποσότητα.

9. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Βλέπε μέθοδο 5.1.

Μέθοδος 5.3.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΥΔΑΤΟΔΙΑΛΥΤΟΥ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει σαν αντικείμενο να καθορίσει μία μέθοδο προσδιορισμού του υδατοδιαλυτού μαγνησίου.

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα μέθοδος εφαρμόζεται αποκλειστικά στα απλά λιπάσματα, για τα οποία το παράρτημα I A της οδηγίας 76/116/ΕΟΚ του Συμβουλίου προβλέπει την ένδειξη του υδατοδιαλυτού μαγνησίου.

3. ΑΡΧΗ

Διαλυτοποίηση, δια βρασμού εντός ύδατος, του μαγνησίου που περιέχεται σε ένα δοκίμιο του δείγματος. Το μαγνήσιο προσδιορίζεται δια φασματοφωτομετρίας ατομικής απορροφήσεως.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Ύδωρ απεσταγμένο ή απιονισμένο ισοδυνάμου ποιότητος.

4.1. Διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 1N (κατά προσέγγιση).

4.2 Διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,5 N.

4.3 Πρότυπο διάλυμα μαγνησίου ζυγίζονται 1,013 g θεϊικού μαγνησίου με επτά μόρια ύδατος ($MgSO_4\ 7H_2O$) και φέρονται σε ογκομετρική φιάλη 100 ml. Διαλύονται σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,5 N (4.2) που προστίθεται τελικώς μέχρι της χαραγής.

1 ml του διαλύματος αυτού περιέχει 1 mg μαγνησίου (Mg),

ή

ζυγίζονται 1,658 οξειδίου του μαγνησίου, πυρωθέντος προηγουμένως στους 600°C επί 2 ώρες και φέρονται σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει 100 ml ύδατος και 120 ml περίπου του διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 1N (4.1). Μετά τη διάλυση, το διάλυμα μεταγγίζεται ποσοστικά σε ογκομετρική φιάλη των 1000 ml, συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή δι' ύδατος και ομογενοποιείται.

1 ml του διαλύματος τούτου περιέχει 1 mg μαγνησίου (Mg).

4.4. Διάλυμα χλωριούχου στροντίου διαλύονται 75 g χλωριούχου στροντίου ($SrCl_2.6H_2O$) σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,5 N (4.2) και συμπληρώνεται μέχρις όγκου 500 ml με το ίδιο διάλυμα.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Φασματοφωτόμετρο ατομικής ή απορροφήσεως εφοδιασμένο με λυχνία μαγνησίου ρυθμισμένο σε 285,2 nm.

5.2 Σιφώνεια ακριβείας 5, 10, 20, 25 και 30 ml.

5.3. Ογκομετρικές φιάλες 100, 200, 500, 1000 ml.

6. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Βλέπε μέθοδο 1.

7. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

7.1 Δοκίμιο

Φέρονται 5 g του προπαρασκευασμένου δείγματος, ζυγισθέντα με προσέγγιση 0,001 g εντός ογκομετρικής φιάλης 500 ml.

7.2 Διαλυτοποίηση

Προστίθενται 300 ml ύδατος περίπου. Το διάλυμα φέρεται σε βρασμό επί μισή ώρα, ψύχεται συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με προσθήκη ύδατος, ομογενοποιείται και διηθείται.

7.3 Προετοιμασία του διαλύματος του δοκιμίου

7.3.1. Αν το λίπασμα έχει δηλουμένη περιεκτικότητα σε μαγνήσιο (MgO) άνω του 10% λαμβάνονται διά σιφωνίου (5.2) 25 ml του διηθήματος (7.2), φέρονται σε ογκομετρική φιάλη 100 ml, συμπληρώνονται μέχρι τη χαραγή με απεσταγμένο ύδωρ και ομογενοποιούνται.

7.3.2. Με τη βοήθεια συφωνίου (5.2) λαμβάνονται 10 ml από το διήθημα (7.2) ή από το διάλυμα του αραιωθέντος διηθήματος (7.3.1.), φέρονται σε ογκομετρική φιάλη 200 ml και συμπληρώνονται μέχρι της χαραγής με το διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,5 N (4.2).

7.3.3. Το προηγούμενο διάλυμα (7.3.2) αραιώνεται δια του διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 0,5 N (4.2), κατά τρόπο ώστε να επιτευχθεί συγκέντρωση που να κείται μέσα στα όρια λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου. Το τελικό διάλυμα πρέπει να περιέχει 10% ν/ν του διαλύματος χλωριούχου στροντίου (4.4.).

7.4. Προετοιμασία τυφλού διαλύματος.

Παρασκευάζεται διάλυμα στο οποίο ελλείπει μόνο το δείγμα.

7.5. Σειρά διαλυμάτων συγκρίσεως.

Από το πρότυπο διάλυμα (4.3) παρασκευάζεται μιά σειρά 5 τουλάχιστον διαλυμάτων συγκρίσεως αυξανομένων συγκεντρώσεων εντός του διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 0,5 N (4.2), κατά τρόπο ώστε να ευρίσκονται εντός του πεδίου οπτικής μετρήσεως του φασματοφωτομέτρου.

Τα τελικά διαλύματα πρέπει να περιέχουν 10% (ν/ν) του διαλύματος χλωριούχου στροντίου (4.4).

7.6. Φασματοφωτομετρικές μετρήσεις.

Ελέγχεται η σωστή ρύθμιση του μήκους κύματος (285,2 nm) του φασματοφωτομέτρου (5.1). Εξετάζονται διαδοχικά τα διαλύματα συγκρίσεως (7.5), το διάλυμα του δοκιμίου (7.3), το διάλυμα του τυφλού προσδιορισμού (7.4). Η εργασία αυτή επαναλαμβάνεται τρεις φορές. Η συσκευή πλύνεται με απεσταγμένο ύδωρ στο ενδιάμεσο των εξετάσεων κάθε διαλύματος. Χαράσσεται η καμπύλη αναφοράς χρησιμοποιώντας ως τεταγμένη τον μέσο όρο των απορροφήσεων κάθε διαλύματος συγκρίσεως και ως τετμημένη την αντίστοιχη συγκέντρωση σε μαγνήσιο εκφρασμένη σε μg ανά ml. Από την καμπύλη προσδιορίζεται η συγκέντρωση του μαγνησίου στο διάλυμα του δοκιμίου και στο διάλυμα του τυφλού προσδιορισμού.

8. ΕΚΦΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Υπολογίζεται η ποσότητα μαγνησίου (Mg) ή οξειδίου του μαγνησίου (MgO) του δείγματος (συντελεστής μετατροπής = 1,66) βάσει των διαλυμάτων αναφοράς, λαμβανομένου υπόψη του τυφλού διαλύματος. Τα αποτελέσματα εκφράζονται επί τοις εκατό του δείγματος.

Μέθοδος 5.4.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει ως αντικείμενο να καθορίσει μέθοδο προσδιορισμού του συνολικού μαγνησίου.

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα μέθοδος εφαρμόζεται αποκλειστικά στο λίπασμα το επονομαζόμενο «αζωτούχο λίπασμα με μαγνήσιο», για το οποίο το παράρτημα IA της οδηγίας του Συμβουλίου 76/116/ΕΟΚ προβλέπει την ένδειξη του συνολικού μαγνησίου.

([1]) Δεν πρέπει να γίνει υπέρβαση κατά πολύ των 25 ml EDTA κατά την τιτλοδότηση, άλλως πρέπει να μειωθεί ο όγκος της καταλλήλου ποσότητος. Αφετέρου είναι δυνατόν ενδεχομένως να αυξηθεί ο όγκος.

3. ΑΡΧΗ

Διαλυτοποίηση με βρασμό σε αραιό οξύ του μαγνησίου που περιέχεται σε ένα δοκίμιο του δείγματος. Το μαγνήσιο προσδιορίζεται με φασματοφωτόμετρο ατομικής απορροφήσεως.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Ύδωρ απεσταγμένο ή απιονισμένο ισοδυνάμου ποιότητος.

4.1. Διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (1:1):1 όγκος υδροχλωρικού οξέος (d = 1,18) και 1 όγκος ύδατος.

4.2 Διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 1 N (περίπου).

4.3. Διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,5 N.

4.4. Πρότυπο διάλυμα μαγνησίου: διαλύονται 1,013 g θειικού μαγνησίου ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,5 N (4.3).

και η προσθήκη του οξίνου διαλύματος συνεχίζεται μέχρις όγκου 100 ml.

1 ml του διαλύματος τούτου περιέχει 1 mg μαγνησίου (Mg).

ή

ζυγίζονται 1,658 g οξειδίου του μαγνησίου, πυρωθέντος προηγουμένως στους 600°C επί 2 ώρες και φέρονται σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει 100 ml ύδατος και 120 ml περίπου του διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 1 N (4.2). Μετά τη διαλυτοποίηση, το διάλυμα μεταγγίζεται ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη των 1.000 ml, συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με ύδωρ και ομογενοποιείται.

1 ml του διαλύματος τούτου περιέχει 1 mg μαγνησίου (Mg).

4.5. Διάλυμα χλωριούχου στροντίου: διαλύονται 75 g χλωριούχου στροντίου ($SrCl_2 \cdot 6H_2O$) σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,5 N (4.3) και το διάλυμα φέρεται μέχρις όγκου 500 ml με περαιτέρω προσθήκη υδροχλωρικού οξέος.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορροφήσεως εφοδιασμένο με λυχνία μαγνησίου και ρυθμισμένο σε 285,2 nm.

5.2. Σιφώνια ακριβείας 5, 10, 25 και 30 ml.

5.3. Ογκομετρικές φιάλες 100, 200, 500, 1.000 ml.

6. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Βλέπε μέθοδο 1.

7. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

7.1. Δοκίμιο

Φέρονται 5 g του ετοιμασθέντος δείγματος ζυγισθέντα με προσέγγιση 0,001 g, σε ογκομετρική φιάλη 500 ml.

7.2. Διαλυτοποίηση

Προστίθενται περίπου 200 ml ύδατος και 20 ml του διαλύματος υδροχλωρικού οξέος (4.1). Το διάλυμα φέρεται σε βρασμό επί μισή ώρα. Μετά την ψύξη, συμπληρώνεται με ύδωρ μέχρι τη χαραγή. Ομογενοποιείται και διηθείται.

7.3. Προετοιμασία του διαλύματος του δοκιμίου

7.3.1. Εάν το λίπασμα έχει δηλουμένη περιεκτικότητα σε μαγνήσιο (MgO) άνω του 10% λαμβάνονται με σιφώνιο (5.2) 25 ml του διηθήματος (7.2). Φέρονται σε ογκομετρική φιάλη 100 ml, συμπληρώνονται μέχρι τη χαραγή με απεσταγμένο ύδωρ και ομογενοποιούνται.

7.3.2. Με τη βοήθεια σιφωνίου (5.2) λαμβάνονται 10 ml από το διήθημα (7.2) ή από το διάλυμα του αραιωθέντος διηθήματος (7.3.1), φέρονται σε ογκομετρική φιάλη 200 ml και συμπληρώνονται μέχρι τη χαραγή με το διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,5 N (4.3).

7.3.3. Το προηγούμενο διάλυμα (7.3.2.) αραιώνεται με το διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,5 N (4.3) κατά τρόπον ώστε να επιτευχθεί συγκέντρωση που να κείται μέσα στα όρια λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου.

Το τελικό διάλυμα πρέπει να περιέχει 10% κατ' όγκο (v/v) από το διάλυμα χλωριούχου στροντίου (4.5).

7.4. Προετοιμασία του τυφλού διαλύματος.

Παρασκευάζεται διάλυμα στο οποίο ελλείπει μόνο το δείγμα.

7.5. Σειρά διαλυμάτων συγκρίσεως.

Από το πρότυπο διάλυμα (4.4) παρασκευάζεται μία σειρά 5 τουλάχιστον διαλυμάτων συγκρίσεως με αυξανόμενη συγκέντρωση στο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,5N (4.3), κατά τρόπον ώστε να ευρίσκονται εντός του πεδίου οπτικής μετρήσεως του φασματοφωτομέτρου.

Τα τελικά διαλύματα πρέπει να περιέχουν 10% (v/v) του διαλύματος χλωριούχου στροντίου (4,5).

7.6. Φασματοφωτομετρικές μετρήσεις.

Ελέγχεται η σωστή ρύθμιση του μήκους κύματος (285,2 nm) του φασματοφωτομέτρου (5.1). Εξετάζονται διαδοχικά τα διαλύματα συγκρίσεως (7.5.) το διάλυμα του δοκιμίου (7.3.), το διάλυμα του τυφλού προσδιορισμού (7.4.). Η εργασία επαναλαμβάνεται τρεις φορές. Η συσκευή πλύνεται με απεσταγμένο ύδωρ στο ενδιάμεσο των εξετάσεων κάθε διαλύματος. Χαράσσεται η καμπύλη αναφοράς χρησιμοποιώντας ως τεταγμένη τον μέσο όρο των απορροφήσεων κάθε διαλύματος συγκρίσεως και ως τετμημένη την αντίστοιχη συγκέντρωση σε μαγνήσιο, σε μg ανά ml. Από την καμπύλη προσδιορίζεται η συγκέντρωση του μαγνησίου στο διάλυμα του δοκιμίου και στο διάλυμα του τυφλού προσδιορισμού.

Έκφραση των αποτελεσμάτων

Υπολογίζεται η ποσότητα μαγνησίου (Mg) ή οξειδίου του μαγνησίου (MgO) του δείγματος (συντελεστής μετατροπής = 1,66) βάσει των διαλυμάτων αναφοράς, λαμβανομένου υπόψη του τυφλού προσδιορισμού. Τα αποτελέσματα εκφράζονται επί τοις εκατό του δείγματος.

Μέθοδος 6

ΧΛΩΡΙΟ

Μέθοδος 6.1.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΧΛΩΡΙΟΥ ΤΩΝ ΧΛΩΡΙΟΥΧΩΝ ΑΠΟΥΣΙΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΛΩΝ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει ως αντικείμενο τον καθορισμό μεθόδου προσδιορισμού του χλωρίου των χλωριούχων απουσία οργανικών υλών

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα μέθοδος εφαρμόζεται σε όλα τα λιπάσματα τα απηλλαγμένα οργανικών υλών.

3. ΑΡΧΗ

Τα χλωριούχα διαλυμένα στο νερό, καταβυθίζονται σε όξινο περιβάλλον από τιτλοδοτημένο διάλυμα νιτρικού αργύρου σε περίσσεια. Η περίσσεια ογκομετρείται με διάλυμα θειοκυανιούχου αμμωνίου παρουσία στυπτηρίας αμμωνίου - σιδήρου (μέθοδος Volhard).

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Απεσταγμένο ή τελείως απιονισμένο νερό, απηλλαγμένο χλωριούχων.

4.1. Νιτροβενζόλιο για ανάλυση ή διαιθυλαιθέρας.

4.2. Νιτρικό οξύ 10 N.

4.3. Διάλυμα δείκτη: Διαλύονται 40 g στυπτηρίας αμμωνίου - σιδήρου $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$, σε νερό και συμπληρώνονται μέχρις όγκου 1000 ml.

4.4. Τιτλοδοτημένο διάλυμα νιτρικού αργύρου 0,1 N.

4.5. Τιτλοδοτημένο διάλυμα θειοκυανιούχου αμμωνίου 0,1 N.

Παρασκευή:

Καθώς το άλας αυτό είναι υγροσκοπικό και δεν μπορεί να αποξηρανθεί χωρίς κίνδυνο αποσυνθέσεως, συνιστάται να ζυγίζονται περίπου 9g. Διαλύονται σε νερό και συμπληρώνονται μέχρις όγκου 1000 ml. Κανονίζεται ο τίτλος στο 0,1 N με τιτλοδότηση με διάλυμα $AgNO_3$ 0,1N.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Περιστροφικός αναδευτήρας 35-40 στροφών ανά λεπτό.

5.2. Δύο Προχοΐδες, ηλεγμένης βαθμολογήσεως.

5.3. Ογκομετρική φιάλη 500 ml.

5.4. Κωνική φιάλη (Erlenmeyer) 250 ml.

6. ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Βλ. μέθοδο 1.

7. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

7.1. Δοκίμιο και παρασκευή του διαλύματος

Ζυγίζονται, με προσέγγιση 0,001 g 5 g δείγματος και εισάγονται σε ογκομετρική φιάλη 500 ml και προστίθενται 450 ml νερού. Αναδεύεται μισή ώρα με τον αναδευτήρα, συμπληρώνεται μέχρι τα 500 ml με νερό, ομογενοποιείται και διηθείται μέσα σε ποτήρι ζέσεως.

7.2. Προσδιορισμός

Λαμβάνεται κατάλληλη ποσότητα του διηθήματος που να μην περιέχει πάνω από 0,150 g χλωρίου π.χ. 25 ml (0,25 g) ή 100 ml (1g). Εάν ληφθεί ποσότητα κάτω από 50 ml, πρέπει να συμπληρωθεί μέχρι τα 50 ml με νερό.

Προστίθενται 5 ml νιτρικού οξέος 10 N (4.2), 20 ml διαλύματος δείκτη (4.3) και δύο σταγόνες τιτλοδοτημένου διαλύματος θειοκυανιούχου αμμωνίου (το τελευταίο αυτό αντιδραστήριο προστίθεται με την προχοΐδα που έχει για το σκοπό αυτό μηδενιστεί).

Προστίθεται στη συνέχεια με προχοΐδα τιτλοδοτημένο διάλυμα νιτρι-

χού αργύρου (4.4) μέχρι περισσείας 2 έως 5 ml. Προστίθεται 5 ml νιτροβενζολίου ή 5 ml διαιθυλαιθέρα (4.1) και αναδεύεται καλά προκειμένου το ίζημα να τελειοποιηθεί. Η περίσσεια του νιτρικού αργύρου ογκομετρείται με το θειοκυανιούχο αμμώνιο 0,1 N (4.5) μέχρις εμφανίσεως κιτρινο-καστανής χροιάς που να παραμένει μετά από ελαφρή ανάδευση.

Σημείωση

Το νιτροβενζόλιο ή διαιθυλαιθέρας (αλλά κυρίως το νιτροβενζόλιο) προστατεύουν τον χλωριούχο άργυρο κατά της αντιδράσεώς του με τα θειοκυανιούχα ιόντα. Με τον τρόπο αυτό, η αλλαγή του χρώματος που επιτυγχάνεται είναι πολύ σαφής.

7.3. Τυφλός προσδιορισμός

Εκτελείται τυφλός προσδιορισμός υπό τις συνθήκες και λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό του τελικού αποτελέσματος.

7.4. Δοκιμή ελέγχου

Πριν από τους προσδιορισμούς, ελέγχεται η καλή εφαρμογή της τεχνικής χρησιμοποιώντας προσφάτως παρασκευασθέν διάλυμα χλωριούχου καλίου που να περιέχει γνωστή ποσότητα ποσότητα της τάξεως των 0,1 g χλωρίου.

8. ΕΚΦΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Το αποτέλεσμα της αναλύσεως εκφράζεται ως % χλώριο περιεχόμενο στο δείγμα όπως αυτό έγινε δεκτό για ανάλυση.

Το % ποσοστό του χλωρίου υπολογίζεται με τον τύπο:

$$Cl\% = 0,003546 \times \frac{(V_s - V_{cs}) - (V_t - V_{ct}) \times 100}{M}$$

όπου:

V_s = ml νιτρικού αργύρου 0,1N.

V_{cs} = ml νιτρικού αργύρου 0,1N που καταναλώθηκαν στον τυφλό προσδιορισμό,

V_t = ml θειοκυανιούχου αμμωνίου 0,1N που καταναλώθηκαν στον τυφλό προσδιορισμό.

M = μάζα σε g περιεχόμενη στην κατάλληλη ποσότητα.

Μέθοδος 7

ΒΑΘΜΟΣ ΛΕΠΤΟΤΗΤΟΣ

Μέθοδος 7.1

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΒΑΘΜΟΥ ΛΕΠΤΟΤΗΤΟΣ ΕΝ ΞΗΡΩ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει ως αντικείμενο τον καθορισμό μεθόδου προσδιορισμού του βαθμού λεπτότητος εν ξηρώ.

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα μέθοδος εφαρμόζεται αποκλειστικά στα λιπάσματα ΕΟΚ για τα οποία προβλέπεται η ένδειξη της λεπτότητος σε σχέση με κόσκινα διαμέτρου οπών 0,630 mm 0,160 mm.

3.1. ΑΡΧΗ

Με μηχανικό κοσκίνισμα, προσδιορίζονται η ποσότητα του προϊόντος κοκκομετρικής συστάσεως μεγαλύτερης από 0,630 και η ποσότητα μεταξύ 0,160 και 0,630 mm υπολογίζονται τα εκατοστιαία ποσοστά του βαθμού λεπτότητος.

4. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

4.1. Μηχανική συσκευή κοσκινίσματος.

4.2. Κόσκινα με διάμετρο οπών αντίστοιχα 0,160 και 0,630 mm των προτυποποιημένων σειρών 20 cm διαμέτρου και 5 cm ύφους και με αντίστοιχο πυθμένα.

5. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ζυγίζονται 50 g υλικού με προσέγγιση 0,05 g. Τα δύο κόσκινα και ο πυθμένας προσαρμόζονται στη συσκευή κοσκινίσματος, με το κόσκινο με τις μεγαλύτερες τρύπες από πάνω. Κοσκινίζεται επί δέκα λεπτά και απομακρύνεται το κλάσμα που συλλέχθηκε στον πυθμένα. Η συσκευή ξανατίθεται σε λειτουργία και ελέγχεται μετά ένα λεπτό, αν η ποσότητα που συνελέγη στον πυθμένα δεν είναι μεγαλύτερη από 250 mg. Άλλως η εργασία επαναλαμβάνεται (κάθε φορά ένα λεπτό). Το περιεχόμενο των δύο κοσκίνων ζυγίζεται ξεχωριστά.

6. ΕΚΦΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

% λεπτότητα με κόσκινο 0,630 mm = $(50 - M_1) \times 2$

% λεπτότητα με κόσκινο 0,160 mm = $[50 - (M_1 + M_2)] \times 2$

M_1 = βάρος περιεχομένου του κοσκίνου των 0,630 mm

M_2 = βάρος περιεχομένου του κοσκίνου των 0,160 mm (του περιεχομένου του κοσκίνου 0,630 mm έχοντας ήδη αφαιρεθεί).

Τα αποτελέσματα στρογγυλεύονται προς τα πάνω.

Μέθοδος 7.2.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΒΑΘΜΟΥ ΛΕΠΤΟΤΗΤΟΣ ΤΩΝ ΜΑΛΑΚΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το παρόν έχει ως αντικείμενο τον καθορισμό μεθόδου προσδιορισμού του βαθμού λεπτότητος των μαλακών φυσικών φωσφορικών.

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα μέθοδος εφαρμόζεται αποκλειστικά στα μαλακά φυσικά φωσφορικά.

3. ΑΡΧΗ

Δεδομένης της εξαιρετικής λεπτότητος που πρέπει να προσδιορισθεί, το κοσκίνισμα, εκτελούμενο εν ξηρώ, είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί διότι τα πιο λεπτά τεμαχίδια τείνουν να συσσωματωθούν σε θρόβους. Αυτός είναι ο λόγος που κατά συνθήκη, καταφεύγομε στο κοσκίνισμα δια υγράς οδού.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Διάλυμα εξαμεταφωσφορικού νατρίου 1%.

5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Κόσκινα διαμέτρου οπών αντιστοίχως 0,063 και 0,125 mm των σειρών διαμέτρου 20 cm και ύφους 5 cm, προτυποποιημένα και με αντίστοιχο πυθμένα.

5.2. Γυάλινο χωνί διαμέτρου 20 cm επί υποστηρίγματος.

5.3. Ποτήρια ζέσεως 250 ml.

5.4. Πυριαντήριο

6. ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΤΕΧΝΙΚΗ

6.1. Δοκίμιο

Ζυγίζονται 50 g υλικού, με προσέγγιση 50 mg. Οι δύο όψεις των κοσκίνων εκπλύνονται με νερό και συναρμόζεται το κόσκινο των 0,125 mm πάνω από το κόσκινο των 0,063 mm.

6.2. Τρόπος εργασίας.

Τοποθετείται το δοκίμιο στο ανώτερο κόσκινο. Κοσκινίζεται υπό συνεχή ασθενή ροή κρύου νερού (μπορεί να χρησιμοποιηθεί κοινό νερό) μέχρις ότου αυτό περνάει σχεδόν διαυγές. Πρέπει να φροντίζεται ώστε η ποσότητα του νερού να είναι τέτοια ώστε να μη γεμίσει το κατώτερο κόσκινο με νερό.

Όταν το περιεχόμενο στο ανώτερο κόσκινο δείχνει σχεδόν σταθερό, το κόσκινο αυτό αποσυνδέεται, τοποθετούμενο εν αναμονή επί του πυθμένος.

Το υγρό κοσκίνισμα συνεχίζεται με το κατώτερο κόσκινο για λίγα λεπτά, μέχρις ότου το νερό να περνάει σχεδόν διαυγές.

Το κόσκινο των 0,125 mm επαναπροσαρμόζεται στο κόσκινο των 0,063 mm. Το ενδεχόμενο κατακάθι που υπάρχει στον πυθμένα μεταφέρεται στο ανώτερο κόσκινο και το κοσκίνισμα ξαναρχίζει κάτω από ασθενή ροή νερού, μέχρις ότου αυτό ξαναγίνει σχεδόν διαυγές.

Κάθε ένα από τα περιεχόμενα των κοσκίνων μεταφέρεται ποσοτικά σε ξεχωριστό ποτήρι, με τη βοήθεια του χωνιού. Φέρονται υπό μορφή εναιωρήματος γεμίζοντας τα ποτήρια με νερό. Αφού τα ποτήρια παραμείνουν ένα λεπτό σε ηρεμία, απορρίπτεται όσο το δυνατόν περισσότερο νερό.

Τα ποτήρια φέρονται στο πυριαντήριο στους 105 °C επί δύο ώρες.

Αφήνονται να ψυχθούν, αφαιρείται το περιεχόμενο με ένα πινέλο και ζυγίζεται.

7. ΕΚΦΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Λεπτότητα % με κόσκινο 0,125 mm = $(50 - M_1) \times 2$

Λεπτότητα % με κόσκινο 0,063 mm = $[50 - (M_1 + M_2)] \times 2$

όπου:

M_1 = βάρος περιεχομένου του κοσκίνου των 0,125 mm.

M_2 = βάρος περιεχομένου του κοσκίνου των 0,063 mm.

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών στρογγυλεύονται προς τα πάνω.

8. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ

Στην περίπτωση που στο τέλος του κοσκινίσματος κάτω από το νερό διαπιστωθεί η παρουσία θρόμβων σε κάποιο από τα κόσκινα, θα πρέπει η ανάλυση να ξαναρχίσει κατά τον ακόλουθο τρόπο:

Φέρονται αργά και υπό ανάδευση 50g του δείγματος σε φιάλη περίπου 1l περιέχουσα 500 ml διαλύματος εξαμεταφωσφορικού νατρίου (4).

Πωματίζεται ερμητικά η φιάλη και ανακινείται ισχυρά με το χέρι για την καταστροφή των θρόμβων. Όλο το εναιώρημα μεταφέρεται στο ανώτερο κόσκινο φροντίζοντας να πλυθεί η φιάλη. Η ανάλυση συνεχίζεται όπως στο σημείο 6.2.

Άρθρο 3

Η υπ' αριθμ. 1434/1947 απόφαση του Ανωτάτου Χημικού Συμβουλίου καταργείται.

Άρθρο 4

Η εφαρμογή των διατάξεων της απόφασης αυτής ανατίθεται στους Υπουργούς Οικονομικών και Γεωργίας.

Ο Πρόεδρος κ.α.α. — Αριστ. Δορκοφύκης

Ο Γραμματέας — Χαρ. Χαμαλίδης

Τα Μέλη: Διον. Φραγκάτος, Παν. Μαυρίκος, Μ. Μποτσιβάλη, Κρ. Μανωλής, Στελ. Χατζηγιαννακός, Παν. Κώττης.

Εγκρίνουμε την παραπάνω απόφαση του Ανωτάτου Χημικού Συμβουλίου καθώς και τη δημοσίευσή της στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως και ορίζουμε ότι θα αρχίσει η ισχύς της από την ημέρα που θα δημοσιευθεί.

Η απόφαση αυτή να δημοσιευθεί στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως.

Αθήνα, 9 Αυγούστου 1990

ΟΙ ΥΠΟΥΡΓΟΙ

ΕΘΝΙΚΗΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ — ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΣΟΥΦΛΙΑΣ

ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΩΝ — ΙΩΑΝ. ΠΑΛΑΙΟΚΡΑΣΣΑΣ

ΓΕΩΡΓΙΑΣ — ΜΙΧ. ΠΑΠΑΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ

ΕΘΝΙΚΟ ΤΥΠΟΓΡΑΦΕΙΟ

Εκδίδει την ΕΦΗΜΕΡΙΔΑ ΤΗΣ ΚΥΒΕΡΝΗΣΕΩΣ από το 1833

Διεύθυνση : Καποδιστρίου 34
Ταχ. Κώδικας: 104 32
TELEX : 22.3211 YPET GR

Οι Υπηρεσίες του **ΕΘΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΓΡΑΦΕΙΟΥ** λειτουργούν καθημερινά από **8.00'** έως **13.30'**

ΧΡΗΣΙΜΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

* Πώληση ΦΕΚ όλων των Τευχών Καποδιστρίου 25 τηλ.: 52.39.762
* ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ: Σολωμού 51 τηλ.: 52.48.188
* Για φωτοαντίγραφα παλαιών τευχών στην οδό Σολωμού 51 τηλ.: 52.48.141
* Τμήμα πληροφόρησης: Για τα δημοσιεύματα των ΦΕΚ τηλ.: 52.25.713 – 52.49.547

* Οδηγίες για δημοσιεύματα Ανωνύμων Εταιρειών και ΕΠΕ τηλ.: 52.48.785

Πληροφορίες για δημοσιεύματα Ανωνύμων Εταιρειών και ΕΠΕ τηλ.: 52.25.761

* Αποστολή ΦΕΚ στην επαρχία με καταβολή της αξίας του δια μέσου Δημοσίου Ταμείου Για πληροφορίες: τηλ.: 52.48.320

Τιμές κατά τεύχος της ΕΦΗΜΕΡΙΔΑΣ ΤΗΣ ΚΥΒΕΡΝΗΣΕΩΣ:

Κάθε τεύχος μέχρι 8 σελίδες δρχ. 30. Από 9 σελίδες μέχρι 16 δρχ. 40, από 17 έως 24 δρχ. 50

Από 25 σελίδες και πάνω η τιμή πώλησης κάθε φύλλου (8σέλιδου ή μέρους αυτού) αυξάνεται κατά 20 δρχ.

Μπορείτε να γίνετε συνδρομητής για όποιο τεύχος θέλετε. Θα σας αποστέλλεται με το Ταχυδρομείο.

ΕΤΗΣΙΕΣ ΣΥΝΔΡΟΜΕΣ

Κωδικός αριθ. κατάθεσης στο Δημόσιο Ταμείο 2531			Κωδικός αριθ. κατάθεσης στο Δημόσιο Ταμείο 3512	
Η ετήσια συνδρομή είναι:			Ποσοστό 5% υπέρ του Ταμείου Αλληλοβοηθείας του Προσωπικού (ΤΑΠΕΤ)	
α) Για το Τεύχος Α'	Δρχ.	8.500	Δρχ.	425
β) » » » Β'	»	12.500	»	625
γ) » » » Γ'	»	5.000	»	250
δ) » » » Δ'	»	12.000	»	600
ε) » » » Αναπτυξιακών Πράξεων	»	9.500	»	475
στ) » » » Ν.Π.Δ.Δ.	»	5.000	»	250
ζ) » » » ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	»	3.000	»	150
η) » » » Δελτ. Εμπ.& Βιομ..Ιδ.	»	6.000	»	300
θ) » » » Αν. Ειδικού Δικαστηρίου	»	1.500	»	75
ι) » » » Α.Ε. & Ε.Π.Ε.	»	25.000	»	1.250
ια) Για όλα τα Τεύχη	»	55.000	»	2.750

Πληροφορίες: τηλ. 52.48.320